

1921.

APR 28 1922

No. 23.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 66. Heft 7.

DER GANZEN REIHE 871. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.  
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1921 erscheinen Bd. 64, 65 u. 66 à 8 Hefte Preis von Bd. 66 M. 60.— Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben am 24. Februar 1922.

## Inhalt.

	Seite
1. Gregor Wentzel. Funkenlinien im Röntgenspektrum . . . . .	437
2. Felix Kämpf. Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern. Versuche am Quecksilberjodid . . . . .	463
3. Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg . . . . .	497

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91**.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten **Abhandlungen** oder **Übersetzung** derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die **Figuren** fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 66.

### 1. *Funkentlinien im Röntgenspektrum;* von *Gregor Wentzel.*

#### Einleitung.

Die Systematik der Röntgenspektren konnte in früheren Arbeiten des Verfassers<sup>1)</sup> zu einem vorläufigen Abschluß gebracht werden. Das Ergebnis ist, kurz zusammengefaßt, folgendes:

Die ganze Fülle der Röntgenlinien läßt sich durch ein einfaches *Niveau- und Linienschema*<sup>2)</sup> beschreiben, welches bei schweren Elementen 1 *K*-Niveau, 3 *L*-Niveaus, 5 *M*-Niveaus, 7 *N*-Niveaus, 5 *O*-Niveaus und 3 *P*-Niveaus enthält. In jeder Schale ordnen sich die Niveaus paarweise zu Dubletts; und zwar wechseln über das ganze Niveauschema hin *reguläre* und *irreguläre Dubletts*<sup>3)</sup> (konstante  $\Delta\lambda$  bzw.  $\Delta\nu$ ) ab. Werden die Niveaus in geeigneter Weise durch zwei Reihen von Quantenzahlen,  $n$  („Azimutalquantum“) und  $m$  („Grundquantum“), numeriert, so gilt folgendes *Auswahlgesetz*: zwei Niveaus kombinieren dann und nur dann miteinander, wenn sich ihre Grundquantenzahlen  $m$  um  $\pm 1$  und zugleich ihre Azimutalquantenzahlen  $n$  um  $\pm 1$  oder 0 unterscheiden.

Die von dieser Systematik geforderten Linien sind in der *K*- und *L*-Serie bereits fast ausnahmslos aufgefunden worden. Daneben existieren allerdings auch mehrere schwächere Linien, die sich der Systematik nicht fügen; unter ihnen hat man zwei Arten von Linien zu unterscheiden. Die Linien der ersten Art lassen sich zwar als Kombinationen im Niveau-

1) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 6, S. 84. 1921; 8, S. 85. 1921.

2) Vgl. auch A. Smekal, ebenda 5, S. 91 u. 121. 1921; D. Coster, ebenda 5, S. 139. 1921; 6, S. 185. 1921; A. Dauvillier, Compt. rend. 173, S. 647. 1921.

3) Vgl. auch A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 7, S. 86. 1921.

schema darstellen, widersprechen dann aber dem Auswahlprinzip. Heute kennt man sieben, sämtlich sehr schwache Linien dieser Art; in der Bezeichnung von Dauvillier sind es in der *L*-Serie die folgenden:

$$\beta_7' = L_1 - N_2, \quad \beta_8 = L_3 - M_1, \quad \beta_9 = L_3 - M_2, \\ \beta_{11} = L_2 - M_3 (L_3 - M_5?), \quad \gamma_6 = L_2 - N_2, \quad \gamma_8 = L_3 - N_3;$$

dazu kommt noch die von Duane und Stenström entdeckte *K*-Linie  $K - L_3$ . Die Deutung dieser Linien bietet keine prinzipielle Schwierigkeit, da man ja immer störende Atomfelder für die Durchbrechung des Auswahlprinzips verantwortlich machen kann.

Im Gegensatz zu ihnen lassen sich aber die Linien der zweiten Art überhaupt nicht als Kombinationen zweier Niveaus unseres Schemas darstellen; sie sind der eigentliche Gegenstand vorliegender Untersuchungen. Besonders charakteristisch treten sie in der *K*-Serie der leichtesten Elemente auf, und zwar als Satelliten der *K* $\alpha$ - und der *K* $\beta$ -Linie (Siegahn und Stenström, Hjalmar). Auch in der *L*-Serie der leichteren Elemente ist eine solche Linie ( $L\alpha_3$ ) als harter Begleiter von  $L\alpha$  beobachtet; wir glauben ihre Fortsetzung in einer Linie zu erkennen, die neuerdings bei Os, Ir und Pt von Dauvillier<sup>1)</sup> gefunden worden ist (vgl. § 6). Bei den schweren Elementen haben Dauvillier<sup>2)</sup> und Coster<sup>3)</sup> außerdem einen harten  $L\gamma$ -Begleiter gemessen ( $L\beta_3''$ ,  $L\beta_8$ ). Damit ist das Material der einwandfrei bei mehreren Elementen festgestellten Linien bereits erschöpft. Auf zerstreute Linien, die nur bei einzelnen Elementen beobachtet sind, gehen wir nicht ein, da ihre Zugehörigkeit zum Spektrum des betreffenden Elementes in jedem Falle bezweifelt werden muß, solange die Linie nicht auch bei einem Nachbarelement beobachtet ist.<sup>4)</sup>

1) A. Dauvillier, a. a. O.

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 172, S. 1350. 1921 u. a. a. O.

3) D. Coster, Zeitschr. f. Phys. 6, S. 185. 1921.

4) Verf. hat nur von fünf solcher Linien Kenntnis, die A. Dauvillier (a. a. O.) teils bei 79 Au, teils bei 74 W in der Nähe von  $L\zeta$  als äußerst schwache Linien („excessivement faibles“) beobachtet hat. Sie ließen sich nötigenfalls im Rahmen der im folgenden vertretenen Auffassung erklären.

Wir behaupten, daß alle diese bisher ungedeuteten und der bisherigen Systematik durchaus fremden Linien den *Funkentlinien* der optischen Spektren entsprechen. Der Unterschied zwischen Bogen- und Funkenspektren ist bekanntlich der, daß jene vom neutralen, diese vom ionisierten Atom emittiert werden. Röntgenemission kommt allerdings überhaupt nur im ionisierten Atom zustande, da das „springende“ Elektron in der Eudschale einen Platz frei finden muß. Unsere Behauptung geht nun dahin, daß die *Linien des regulären Schemas vom einfach ionisierten, die übrigen vom doppelt oder höher ionisierten Atom emittiert werden*. Wir werden der Kürze halber weiterhin jene Linien als „Bogenlinien“, diese als „Funkentlinien“ bezeichnen.

Wir erläutern das Gesagte am Beispiel der Linie  $K\alpha$  und ihrer kurzwelligen Begleiter  $K\alpha_3 \alpha_4 \alpha_5 \alpha_6$ . Fig. 1 gibt

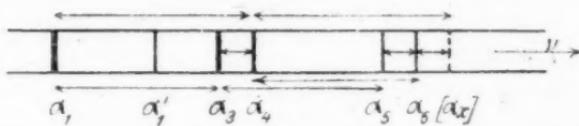


Fig. 1.

eine Vorstellung von dem Linienbilde. Die Linien  $\alpha_3 \alpha_4$  (entdeckt von Siegbahn und Stenström 1916), die zwar gegen  $\alpha_1$  schwach, aber doch im Verhältnis zu den übrigen Satelliten der  $K$ -Serie recht intensiv sind, sprechen wir als *Funkentlinien erster Ordnung* an, die schwachen Linien  $\alpha_5 \alpha_6$  (Hjalmar 1920) als *Funkentlinien zweiter Ordnung*. Man nehme an, es sei möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, daß die bereits einfach ionisierte  $K$ -Schale, bevor sie sich durch ein äußeres Elektron wieder vervollständigt, zum zweitenmal ionisiert werde. Geht dann ein Elektron aus der  $L$ -Schale in die doppeltionisierte  $K$ -Schale über, so ist die dabei emittierte Linie  $K\alpha_4$ . Nach diesem Übergang ist die  $K$ -Schale immer noch einfach ionisiert, und es wird abermals ein Elektron aus der  $L$ - in die  $K$ -Schale übergehen können; da aber die  $L$ -Schale dann im Anfangszustand einfach, im Endzustand doppelt ionisiert ist, so wird dabei eine von  $K\alpha_1$  verschiedene Linie emittiert werden:  $K\alpha_3$ .

Ferner werde angenommen, es seien noch höher ionisierte Atomzustände erreichbar, beispielsweise der Zustand, in welchem die  $K$ -Schale doppelt, die  $L$ -Schale einfach ionisiert ist. Erfolgt jetzt ein Elektronenübergang  $K \rightarrow L$ , so wird die  $K\alpha_6$ -Linie emittiert; im Endzustand ist die  $K$ -Schale einfach, die  $L$ -Schale doppelt ionisiert. Ihre normale Besetzung erhält die  $K$ -Schale erst durch nochmaligen Übergang  $K \rightarrow L$  wieder; dabei wird  $K\alpha_5$  emittiert. Von den Linien  $\alpha_3 \alpha_4$  unterscheiden sich  $\alpha_5 \alpha_6$  nur dadurch, daß bei diesen gegenüber jenen die Besetzungszahl der  $L$ -Schale sowohl im Anfangs- wie im Endzustand um 1 verringert ist. Genau der gleiche Unterschied besteht aber, wie oben bemerkt, zwischen  $\alpha_3$  und  $\alpha_1$ ; infolgedessen werden, wie man sich leicht überlegt, die Frequenzdifferenzen  $\alpha_5 - \alpha_3$  und  $\alpha_6 - \alpha_4$  in erster Näherung gleich der Differenz  $\alpha_3 - \alpha_1$  sein:

$$(1) \quad \alpha_3 - \alpha_1 = \alpha_5 - \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_4.$$

Anders geschrieben:

$$(2) \quad \alpha_3 = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_5), \quad \alpha_6 = \alpha_5 = \alpha_4 - \alpha_3.$$

In der Tat liegt, wie wir später tabellarisch zeigen werden, bei den Elementen, wo  $\alpha_5$  beobachtet ist,  $\alpha_3$  fast genau in der Mitte zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_5$ ; und auch die angenäherte Gleichheit der Abstände  $(\alpha_3 \alpha_4)$  und  $(\alpha_5 \alpha_6)$  kommt in den Hjalmarischen Messungen gut zum Ausdruck (vgl. Fig. 1).

Der Hauptunterschied zwischen optischen und Röntgenfunkenspektren ist der folgende: Das Valenzelektron, das *optische* Linien emittiert, steht unter dem Einfluß einer effektiven Kernladung, die im neutralen Atom 1, im ionisierten Atom 2 ist. Dies bedeutet bekanntlich für den Übergang von Bogen- zu Funkspektren eine Multiplikation der Energieterme und ihrer Differenzen mit 4. Im Atominnern dagegen ist die effektive Kernladung  $\gg 1$ , und ihre Änderung um eine Einheit oder weniger hat auf die Terme nur relativ geringen Einfluß. Daraus erklärt sich die charakteristische Eigenschaft der Röntgenfunkenspektren, daß sie *stets als Begleiter anderer, intensiverer Linien auftreten*, nämlich derjenigen Bogenlinien, die dem gleichen Elektronenübergang entsprechen. Modellmäßig versteht man dies leicht etwa am Beispiel der  $K\alpha$ -Satelliten.

die sämtlich dem gleichen Elektronenübergang entsprechen wie ihre Hauptlinie, nämlich dem Übergang  $K \rightarrow L$ .

Die *Anregungsgrenzen* der zueinander gehörenden Bogen- und Funkenlinien sind natürlich verschieden; beispielsweise wird für die Entfernung des zweiten Elektrons aus der  $K$ -Schale größere Arbeit aufzuwenden sein als für die des ersten. Doch ist der Unterschied der beiden Arbeiten aus dem soeben angeführten Grunde ein relativ geringer; die ihnen entsprechenden Absorptionskanten werden also einander benachbart sein. Wir werden durch diese Überlegung zwangsläufig zu einer *Erklärung der von H. Fricke<sup>1)</sup>, G. Hertz<sup>2)</sup> und W. Stenström<sup>3)</sup> beobachteten Feinstruktur der  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Absorptionsgrenzen geführt, welche die diesbezügliche Kosselsche Hypothese<sup>4)</sup> überflüssig macht.<sup>5)</sup>*

Wir kommen auf sämtliche hier berührten Fragen noch zurück, bringen aber zunächst unsere Auffassung durch mathematische Formulierung schärfer zum Ausdruck.

### § 1. Mathematische Darstellung der höheren Ionisationszustände.

Um die Frequenz einer Röntgenlinie zu berechnen, hat man gemäß der Bohrschen Gleichung

$$h \cdot v = W_A - W_E$$

die Energiebilanz des gesamten Atoms, nicht allein des springenden Elektrons zu ziehen. Setzt man die Energie des neutralen Atoms gleich Null, so ist  $W_A$  die Ionisierungsarbeit, die erforderlich ist, das Atom in den angeregten Anfangszustand zu versetzen. Im Endzustand ist das Atom wiederum ionisiert; seine Energie  $W_E$  ist gleich der Arbeit, die erforderlich wäre, den betreffenden angeregten Zustand direkt herbeizuführen. Bezeichnen wir also den Atomzustand, in welchem die  $K$ -,  $L$ -,  $M$ ...-Schale einfach ionisiert ist, bzw. als  $K$ -,  $L$ -,

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.

2) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 19. 1920.

3) W. Stenström, Diss. Lund. 1919.

4) Zeitschr. f. Phys. 1. S. 124. 1920.

5) Auch A. Smekal (Zeitschr. f. Phys. 4. S. 26 § 7. 1921) vermutet einen engen Zusammenhang zwischen den  $K\alpha$ -Satelliten und der Fricke-schen Absorptionskantenfeinstruktur und verucht diese auch bereits auf Grund der Besetzungsverhältnisse der  $K$ -Schale zu verstehen.

$M\dots$  Zustand und die Energie in den betreffenden Zuständen, in  $v/R$ -Einheiten gemessen, bzw. durch die Buchstaben  $K, L, M\dots$ , so werden wir sachgemäß z. B. sagen müssen: bei Emission der Linie  $K\alpha$  geht das Atom aus dem  $K$ -Zustand in den  $L_1$ -Zustand über:

$$(a) \quad K\alpha = K \rightarrow L_1,$$

und *nicht*: das Elektron geht aus der  $L_1$ -Schale in die  $K$ -Schale über:

$$(b) \quad K\alpha = L_1 \rightarrow K.$$

Wir schreiben im folgenden statt (a):

$$(c) \quad K\alpha = K - L_1$$

und können dann in (c) das Minuszeichen sowohl als nach rechts gerichteten Pfeil wie als algebraischen Operator ansehen.

Die normalen Besetzungszahlen der  $K$ -,  $L$ -,  $M\dots$ -Schale seien bzw.  $p_1, p_2, p_3\dots$  Die Ionisierungsarbeit der  $K$ -Schale z. B. ist dann gleich der Zunahme der Atomenergie bei Abnahme von  $p_1$  auf  $p_1 - 1$ . Man denke sich die Atomenergie als Funktion von  $p_1, p_2, p_3\dots$  gegeben; nach Division durch  $h \cdot c \cdot R$  werde sie mit  $V(p_1, p_2, \dots)$  bezeichnet. Dann ist:

$$\begin{aligned} K &= V(p_1 - 1, p_2, \dots) - V(p_1, p_2, \dots) \\ &= -\frac{\partial V}{\partial p_1} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V}{\partial p_1^2} - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial p_1^3} + \dots \end{aligned}$$

Analog:

$$\begin{aligned} L &= V(p_1, p_2 - 1, p_3, \dots) - V(p_1, p_2, p_3, \dots) \\ &= -\frac{\partial V}{\partial p_2} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V}{\partial p_2^2} - \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial p_2^3} + \dots \end{aligned}$$

usw.

Von hier aus lässt sich nun die Verallgemeinerung auf den Fall der mehrfachen Ionisierung leicht durchführen. Wir bezeichnen mit  $K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3} \dots$  den Atomzustand, in welchem die  $K$ -Schale  $d_1$ -fach, die  $L$ -Schale  $d_2$ -fach, die  $M$ -Schale  $d_3$ -fach ... ionisiert ist ( $d_1 \leq p_1, d_2 \leq p_2, \dots$ ), und mit demselben Zeichen die Energie des Atoms in diesem Zustand bzw. die Arbeit, die aufzuwenden ist, um es in diesen Zustand zu versetzen:

$$K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3} \dots = V(p_1 - d_1, p_2 - d_2, \dots) - V(p_1, p_2, \dots)$$

Wir setzen zur Abkürzung:

$$(3) \quad -\frac{\partial V}{\partial p_i} = u_i, \quad +\frac{\partial^2 V}{\partial p_i \partial p_k} = v_{ik}, \quad -\frac{\partial^3 V}{\partial p_i \partial p_k \partial p_l} = w_{ikl}.$$

Dann kommt:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} K^{d_1} L^{d_2} M^{d_3} \dots = \sum_i d_i u_i + \frac{1}{2!} \sum_{i k} d_i d_k v_{ik} \\ \quad + \frac{1}{3!} \sum_{i k l} d_i d_k d_l w_{ikl} + \dots \\ \equiv \Phi(d_1, d_2, d_3, \dots). \end{array} \right.$$

Auf Grund dieser Formel führen wir hier für spätere Zwecke allgemein zwei Rechnungen durch.

*Erstens* berechnen wir die Arbeit, die aufzuwenden ist, um das im Anfangszustand (4) befindliche Atom abermals höher zu ionisieren, indem der  $s^{te}$  Schale ein Elektron entzogen wird:

$$d_s \rightarrow d_s + 1.$$

Die zugehörige Absorptionsgrenzfrequenz ist:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{v}{R} = \Phi(d_s + 1) - \Phi(d_s) = \frac{\partial \Phi}{\partial d_s} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s^2} \\ \quad + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^3} + \dots \\ = u_s + \left[ \sum_i d_i v_{si} + \frac{1}{2} v_{ss} \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i k} d_i d_k w_{sik} \right. \\ \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_i d_i w_{ssi} + \frac{1}{6} w_{sss} \right] + \dots \end{array} \right.$$

Ist der Anfangszustand speziell der neutrale Atomzustand ( $d_1 = d_2 = \dots = 0$ ), so ergibt sich die Frequenz der Hauptabsorptionskante:

$$(6) \quad \left( \frac{v}{R} \right)_0 = u_s + \frac{1}{2} v_{ss} + \frac{1}{6} w_{sss} + \dots$$

Der Abstand der Kante (5) von der Hauptkante (6) ist:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta v}{R} = \frac{v}{R} - \left( \frac{v}{R} \right)_0 = \left[ \sum_i d_i v_{si} \right] + \frac{1}{2} \left[ \sum_{i k} d_i d_k w_{sik} \right. \\ \quad \left. + \sum_i d_i w_{ssi} \right] + \dots \end{array} \right.$$

*Zweitens* berechnen wir die Energie, die frei wird, wenn (wiederum (4) als Anfangszustand vorausgesetzt) ein Elektron aus der  $s^{ten}$  in die  $r^{te}$  Schale ( $s > r$ ) übergeht:

$$d_s \rightarrow d_r - 1, \quad d_s \rightarrow d_s + 1.$$

Die ausgestrahlte Frequenz ist:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{r}{R} &= \Phi(d_r, d_s) - \Phi(d_r - 1, d_s + 1) \\ &= - \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial d_r} - \frac{\partial \Phi}{\partial d_r} \right] \\ &= - \frac{1}{2!} \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_s \partial d_r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial d_r^2} \right] \\ &= - \frac{1}{3!} \left[ \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^3} - 3 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s^2 \partial d_r} + 3 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_s \partial d_r^2} - \frac{\partial^3 \Phi}{\partial d_r^3} \right] - \dots \\ &= x + \left[ \sum_i d_i y_i - \frac{1}{2} (y_r - y_s) \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_{ik} d_i d_k z_{ik} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) + \frac{1}{6} (z_{rr} - 2z_{rs} + z_{ss}) \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

wenn zur Abkürzung:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} u_r - u_s &= - \frac{\partial V}{\partial p_r} + \frac{\partial V}{\partial p_s} = x, \\ v_{ri} - v_{si} &= + \frac{\partial^2 V}{\partial p_r \partial p_i} - \frac{\partial^2 V}{\partial p_s \partial p_i} = y_i, \\ w_{ri} - w_{si} &= - \frac{\partial^3 V}{\partial p_r \partial p_i \partial p_k} + \frac{\partial^3 V}{\partial p_s \partial p_i \partial p_k} = z_{ik} \end{aligned} \right.$$

gesetzt wird. Ist speziell  $d_r = 1$ ,  $d_s = 0$ , alle übrigen  $d_i = 0$ , so hat man es mit einer „Bogenlinie“ zu tun. Ihre Frequenz ist:

$$(10) \quad \left( \frac{r}{R} \right)_0 = x + \frac{1}{2} (y_r + y_s) + \frac{1}{6} (z_{rr} + z_{rs} + z_{ss}) \dots$$

Der Abstand der „Funkelinie“ (8) von der zugehörigen Bogenlinie (10) ist:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d_r}{R} &= \frac{r}{R} - \left( \frac{r}{R} \right)_0 = \left[ \sum_i d_i y_i - y_r \right] + \frac{1}{2} \left[ \sum_{ik} d_i d_k z_{ik} \right. \\ &\quad \left. - \sum_i d_i (z_{ri} - z_{si}) - z_{rs} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der ganzen Ansätze ist natürlich die Existenz einer Energiefunktion  $V$ . Das bedeutet hier im wesentlichen, daß die Atomenergie nur vom augenblicklichen Ionisations-(Besetzungs-)Zustand, nicht auch von der Vorgeschichte (der Reihenfolge der Einzelionisationen) abhängt.

Was ferner die Konvergenz der hier verwendeten Reihenentwicklungen anlangt, so ist folgendes zu bemerken: In der

Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Funkenlinien und entsprechenden Absorptionskanten den zugehörigen Bogenlinien und Hauptkanten stets eng benachbart sind, d. h. daß die Abstände  $\Delta\nu/R$  (7, 11) klein gegen die absoluten Frequenzen  $(\nu/R)_0$  (6, 10) sind. Die Größen  $v_{ik}$ ,  $w_{ikl}$  bzw.  $y_i$ ,  $z_{ik}$  der obigen Formeln werden hiernach in praxi immer klein gegen die Größen  $u_i$  bzw.  $x$  sein. Daß auch die  $w_{ikl}$  und  $z_{ik}$  wieder klein gegen die  $v_{ik}$  bzw.  $y_i$  sind, wird sich bei den Anwendungen obiger Formeln ergeben; vom Einfluß höherer Glieder wird überhaupt nichts zu bemerken sein.

Wir sehen davon ab, die Unterteilung der einzelnen Schalen infolge der relativistischen und Abschirmungsfeinstruktur zu berücksichtigen, da eine quantitative Ausnutzung unserer Formeln doch nur bei den leichtesten Elementen möglich sein wird, wo jene Feinstruktur noch nicht in Betracht kommt. Im übrigen wird man in erster Näherung annehmen dürfen, daß die Korrektionsglieder, die der Energiefunktion  $V$  feinstrukturhalber beizufügen sind, im wesentlichen nur linear von den Besetzungszahlen  $p_i$  abhängen, so daß sie für die Größen  $v_{ik}$ ,  $w_{ikl}$  und  $y_i$ ,  $z_{ik}$  belanglos sind. Infolgedessen wird die von den Ionisationsverhältnissen herrührende Feinstruktur im wesentlichen nur von den Schalen abhängen, zwischen denen der Elektronenübergang stattfindet, nicht von den speziellen Anfangs- und Endniveaus. Sollte es z. B. einmal gelingen, an den Linien  $L\beta = L_2 - M_2$  oder  $L\varphi = L_3 - M_3$  eine Ionisierungsfeinstruktur nachzuweisen, so sollte diese im wesentlichen mit derjenigen der Linie  $L\alpha = L_1 - M_1$  identisch sein. Diesen Sachverhalt kann man auch dadurch ausdrücken, daß man sagt: jede der Ionisierungskomponenten von  $L\alpha$  habe im wesentlichen die gleiche relativistische Feinstruktur. Zusammenfassend können wir also sagen: *relativistische und Ionisierungsfeinstruktur superponieren sich.*

### § 2. Die Linien der $K\alpha$ -Gruppe.

Wir wenden unsere Formeln zunächst auf die Linien  $K\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$  an, deren Ursprung bereits in der Einleitung erklärt wurde. Wir haben es dabei nur mit der  $K$ - und  $L$ -Schale zu tun und setzen demnach  $d_i = 0$  für  $i \geq 3$ .

Die bei dieser Einschränkung möglichen zweifach ionisierten Atomzustände sind  $K^2$ ,  $KL$  und  $L^2$ , und diese gestatten untereinander zwei Kombinationen:

$$K\alpha_4 = K^2 - KL, \quad K\alpha_3 = KL - L^2$$

(vgl. die Einleitung). Die Kombination  $K^2 - L^2$  ist auszuschließen, weil dabei gleichzeitig zwei Elektronenübergänge stattfinden müssten.

Die möglichen dreifach ionisierten Atomzustände sind  $K^2L$ ,  $KL^2$  und  $L^3$  mit den Kombinationen:

$$K\alpha_6 = K^2L - KL^2, \quad K\alpha_5 = KL^2 - L^3.$$

Den Zustand  $K^3$  müssen wir ausschließen, da die  $K$ -Schale normal zweifach besetzt ist und deshalb nicht mehr als zweifach ionisiert werden kann ( $d_1 \leq p_1 = 2$ ). Der Symmetrie der folgenden Rechnungen wegen setzen wir trotzdem den Fall, der Zustand  $K^3$  sei realisierbar und dementsprechend auch eine Linie  $K\alpha_7 = K^3 - K^2L$  im Spektrum vorhanden<sup>1)</sup>; in Wirklichkeit beweist die Nichtexistenz einer solchen Linie die normal zweifache Besetzung der  $K$ -Schale.

Als Kombinationen vierfach ionisierter Atomzustände hätte man weitere  $K\alpha$ -Linien zu erwarten, die noch härter und schwächer als  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$  sein würden; solche sind bisher nicht beobachtet.

Tabelle 1.

	$\alpha_1$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$[\alpha_7]$
$d_1$	1	1	2	1	2	3
$d_2$	0	1	0	2	1	0

Um die Formel (8) auf die genannten  $\alpha$ -Linien anwenden zu können, geben wir in Tab. 1 eine Übersicht über die Ionisierungszahlen  $d_1$  und  $d_2$  für die *Anfangszustände* der verschiedenen Linien (im Endzustand ist jeweils  $d_1$  um 1 kleiner,  $d_2$  um 1 größer); Anfangs- und Endniveau sind in allen Fällen  $L$  und  $K$  ( $r = 1$ ,  $s = 2$ ). Einsetzung der Zahlwerte  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $r$ ,  $s$  in Gl. (8) ergibt:

1) Wir setzen in folgenden alle auf  $K^3$  und  $K\alpha_7$  bezüglichen Formeln usw. in eckige Klammern.

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} K - L = \alpha_1 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{1}{6}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots \\ KL - L^2 = \alpha_3 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{3}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{2}{3}z_{12} + \frac{7}{6}z_{22} + \dots \\ K^2 - KL = \alpha_4 = x + \frac{3}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{7}{6}z_{11} + \frac{2}{3}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots \\ KL^2 - L^3 = \alpha_5 = x + \frac{1}{2}y_1 + \frac{5}{2}y_2 + \frac{1}{6}z_{11} + \frac{7}{6}z_{12} + \frac{19}{6}z_{22} + \dots \\ K^3 L - KL^2 = \alpha_6 = x + \frac{3}{2}y_1 + \frac{8}{2}y_2 + \frac{7}{6}z_{11} + \frac{13}{6}z_{12} + \frac{7}{6}z_{22} + \dots \\ \left[ K^3 - K^2 L = \alpha_x = x + \frac{5}{2}y_1 + \frac{1}{2}y_2 + \frac{19}{6}z_{11} + \frac{7}{6}z_{12} + \frac{1}{6}z_{22} + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Die Auflösung dieser sechs linearen Gleichungen nach den 6 Unbekannten  $x, y_1, z_{ik}$  liefert bei Vernachlässigung höherer Glieder:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} [z_{11} = (\alpha_x - \alpha_4) - (\alpha_4 - \alpha_1)] \\ z_{12} = (\alpha_6 - \alpha_4) - (\alpha_3 - \alpha_1) \\ z_{22} = (\alpha_5 - \alpha_3) - (\alpha_8 - \alpha_1) \\ [y_1 = (\alpha_4 - \alpha_1) - z_{11} - \frac{1}{2}z_{12}] \\ y_2 = (\alpha_8 - \alpha_1) - z_{22} - \frac{1}{2}z_{12} \\ [x = \alpha_1 - \frac{1}{2}(y_1 + y_2) - \frac{1}{6}(z_{11} + z_{12} + z_{22})]. \end{array} \right.$$

Da die Linie  $\alpha_x$  in Wirklichkeit nicht auftritt, lassen sich die Größen  $z_{11}, y_1$  und  $x$  leider nicht genau zahlenmäßig angeben,  $z_{12}, z_{22}$  und  $y_2$  werten wir in Tab. 2 aus, indem wir die Hjalmarschen Präzisionsmessungen der Linien  $\alpha_1$  bis  $\alpha_6$  für die Elemente 11 Na bis 16 S<sup>1)</sup> zugrunde legen.

Tabelle 2.

Z (Element)	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S
$z_{12} = \alpha_6 - \alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_1$	—	0,08	0,13	0,10	—	—
$z_{22} = \alpha_5 - 2\alpha_3 + \alpha_1$	—	0,02	0,06	0,06	—	—
$y_1 = \alpha_9 - \alpha_1 - 0,10$	0,43	0,54	0,63	0,74	0,86	0,96

Die Größen  $z_{ik}$  ergeben sich als sehr klein; wir sehen sie als von  $Z$  unabhängig an und entnehmen ihre Zahlwerte als Mittelwerte aus der Tabelle:

$$(14) \quad z_{12} = 0,10 \quad z_{22} = 0,05.$$

1) E. Hjalmar, Zeitschr. f. Phys. 1, S. 439. 1920; 7, S. 341. 1921.

Für  $y_2$  ergeben sich dann nach (13) die in der Tabelle angegebenen Werte.

Während die  $\nu/R$ -Werte der Linien  $\alpha_i$  selbst von der Größenordnung 100 sind, sind nach Tab. 2 die  $y_i$  von der Größenordnung 1 und die  $z_{ik}$  von der Größenordnung 0,1. Unsere Reihen (12) konvergieren also sehr stark; die nächsten Glieder werden zweifellos bereits von der Größenordnung der wahrscheinlichen Meßfehler sein. Vernachlässigt man in (12) auch die Größen  $z_{ik}$ , so kommt man durch Elimination der 3 Unbekannten  $x, y_1, y_2$  aus den 5 Gleichungen (12) auf die zwei in der Einleitung angegebenen Kombinationsrelationen (1) zwischen den 5 Linien  $\alpha_i$ . Man erhält dieselben auch einfach durch Nullsetzen von  $z_{12}$  und  $z_{22}$  in (13).  $z_{11}$  gleich Null gesetzt liefert in gleicher Nährung die Lage der hypothetischen Linie  $\alpha_s$  (vgl. Fig. 1).

Die starke Konvergenz der Reihen (12) ist gewiß kein Zufall und bürgt allein schon für die Richtigkeit unserer Deutung der Linien  $K\alpha_3$  bis  $\alpha_6$ . Wir werden aber im nächsten Paragraphen noch weitere Beweistücke beibringen. Bisher ist nämlich über die Beschaffenheit der Energiefunktion  $V(p_1, p_2, \dots)$  noch nicht die geringste quantitative Annahme gemacht worden. Wir werden dieselben nunmehr in Anlehnung an die bekannten modellmäßigen Vorstellungen spezialisieren und dadurch zum Verständnis der Größenordnung der Linienabstände und ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl gelangen.

### § 3. Ergänzungen und anschließende Verfeinerungen.

In der Physikal. Zeitschr. 19, S. 297. 1918 hat Sommerfeld den Versuch einer angenehmeren Bestimmung von  $V$  auf Grund einer Entwicklung nach Kugelfunktionen gemacht. Wir beschränken uns hier jeweils auf das erste Glied dieser Entwicklungen und reduzieren damit die Sommerfeldsche Funktion auf ihren unmittelbar einleuchtenden, schon bei Debye, Vegard usw. vorkommenden Hauptbestandteil:

$$(15) \quad V = - \sum_k p_k \frac{(Z - \sum_{i=1}^{k-1} p_i - s_k)^2}{k^2}.$$

Die  $s_k$  sind Abschirmungskonstanten, die sich ursprünglich auf die Kreisringvorstellung bezogen, hier aber nicht näher

definiert zu werden brauchen. Trotz ihres gewiß sehr summarischen Charakters ist die Formel (15) für qualitative Zwecke durchaus brauchbar. Z. B. erhält man aus ihr durch Differentiation nach  $p_s$  in guter Näherung eine formelmäßige Darstellung der Absorptionskantenfrequenz der  $s$ -ten Schale (natürlich abgesehen von relativistischen Korrektionsgliedern; vgl. Gl. (6) und (3)); bemerkenswert ist dabei, daß der Beitrag der äußeren Schalen ( $k > s$ ) zur Ionisierungsarbeit<sup>1)</sup> sich bei diesem Verfahren automatisch richtig einstellt.

Hier kommt es uns namentlich darauf an, die Größen  $y_2$  und  $z_{12}$  (9) durch Formel (15) zu berechnen und *größenordnungsmäßig* mit den Werten zu vergleichen, die wir in Tab. 2 auf Grund unserer Theorie aus dem empirischen Material gewonnen haben. Aus (9) und (15) ergibt sich:

$$(16) \quad y_2 = \frac{1}{2} \left[ (Z - p_1 - s_2) \left( 1 - \frac{\partial^2 (p_2 s_2)}{\partial p_2^2} \right) - p_2 \frac{\partial s_2}{\partial p_2} \left( 1 - \frac{\partial s_2}{\partial p_2} \right) \right].$$

$y_2$  geht also nach (15) linear mit  $Z$ . Dieser lineare Gang ist in Tab. 2 ohne weiteres wiederzuerkennen; die dort eingetragenen  $y_2$ -Werte werden durch die Formel

$$(17) \quad y_2 = 0,10 \cdot Z - 0,67$$

innerhalb der Fehlergrenze genau dargestellt.  $z_{12}$  erhält man andererseits nach (9) einfach durch partielle Differentiation von  $(-y_2)$  nach  $p_1$ ; da aber  $Z$  und  $p_1$  in (16) nur in der Zusammensetzung  $(Z - p_1)$  vorkommen, ergibt sich:

$$z_{12} = - \frac{\partial y_2}{\partial p_1} = + \frac{\partial y_2}{\partial Z},$$

oder nach (17):  $z_{12} = 0,10$ . Dies ist aber gerade derselbe Wert (14), den wir als Mittelwert aus Tab. 2 entnommen hatten. Durch Koeffizientenvergleichung in (16) und (17) erhält man gleichzeitig:

$$\frac{\partial^2 (p_2 s_2)}{\partial p_2^2} = 2 \frac{\partial s_2}{\partial p_2} + p_2 \frac{\partial^2 s_2}{\partial p_2^2} = 0,8.$$

Zum Vergleich sei bemerkt, daß im Falle kreisringförmiger Ausbildung der  $L$ -Schale  $\partial s_2 / \partial p_2$  etwa den Wert 0,5 haben würde. Wir treffen also mit unserem Zahlenwert 0,8 in der Tat die richtige Größenordnung.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 8. Kap. § 5, S. 614, oder auch Zeitschr. f. Phys. 5, S. 5. 1921.

Um die Diskussion der  $K\alpha$ -Gruppe zu beenden, haben wir noch die Deutung der schwachen Linie  $K\alpha'_1$  hinzuzufügen, die von Hjalmar entdeckt wurde und etwa in der Mitte zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_4$  liegt (vgl. Fig. 1). Da wir  $\alpha_4$  als Übergang  $KK \rightarrow LK$  und  $\alpha_3$  als Übergang  $KL \rightarrow LL$  gedeutet haben, liegt es nahe, die nächst weichere Linie  $\alpha'_1$  als Übergang  $KM \rightarrow LM$  zu deuten. Das heißt: alle drei Linien  $\alpha'_1$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  sollen demselben Elektronenübergang  $L \rightarrow K$  entsprechen; nur soll bei  $\alpha'_1$  die  $M$ -Schale, bei  $\alpha_3$  die  $L$ -Schale, bei  $\alpha_4$  die  $K$ -Schale je einfach ionisiert sein. Durch quantitative Überlegungen läßt sich diese Vermutung allerdings nicht stützen. Aus (11) folgt:

$$(18) \quad \alpha_1 - \alpha_1 = y_3 + \frac{1}{2}(z_{13} + z_{23} + z_{33}).$$

Die hier maßgebenden Größen  $y_3$ ,  $z_{13}$  sind aber empirisch nicht erhältlich, und auch Formel (15), die man als Ersatz heranziehen könnte, läßt uns hier im Stich, da nach ihr:

$$y_3 = r_{13} - r_{23} = 0, \quad z_{13} + z_{23} = w_{113} - w_{223} = 0, \\ z_{33} = w_{133} - w_{233} = 0$$

werden würde. Die gesamte Differenz (18) verdankt also ihre Existenz gerade denjenigen Gliedern des Energieausdrucks  $\mathcal{V}$ , die in (15) vernachlässigt sind. Daß diese sich hier, wo außer der  $K$ - und  $L$ -Schale auch die  $M$ -Schale in Betracht kommt, stärker geltend machen als in (16), ist modellmäßig ganz verständlich.

In Anbetracht dessen, was am Schlusse des § 1 über die Superposition von relativistischer und Ionisierungsfeinstruktur gesagt wurde, hat man zu erwarten, daß der weiche Begleiter  $K\alpha'(\alpha_2)$  von  $\alpha(\alpha_1)$  die gleiche Ionisierungsfeinstruktur wie  $\alpha$  besitzt, oder mit anderen Worten, daß alle Ionisierungs-satelliten von  $\alpha$ , das sind  $\alpha'_1$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$ , schwächere weiche Begleiter im Abstand der  $L$ -Doubletdifferenz besitzen. In Wirklichkeit ist der Sachverhalt der folgende: Bei den Elementen 11 Na bis 16 S sind  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  als zwei getrennte Einfachlinien bekannt; aber in diesem Bereich ist die relativistische Feinstruktur noch zu eng, um bemerkbar zu werden, da auch  $K(\alpha\alpha')$  unterhalb 16 S nicht getrennt sind. Nun nimmt der relative Wellenlängenabstand  $\Delta\lambda/\lambda$  für das

Linienpaar  $(\alpha\alpha')$  mit  $Z^2$  zu, für  $(\alpha_3\alpha_4)$  aber mit  $Z^{-1}$  ab. Von 17 Cl ab sind  $(\alpha\alpha')$  zwar getrennt, aber gerade von hier ab konnten  $(\alpha_3\alpha_4)$  nur noch als einzige breite Linie beobachtet werden, sodaß von einer Auflösung in zweimal zwei Dublett-komponenten keine Rede sein kann. Bei den übrigen Linien liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Unsere Behauptung von der Superposition der verschiedenen Feinstrukturen wird also jedenfalls durch die Erfahrung nicht widerlegt.

In § 1 wurde bemerkt, daß es sich nicht um eine mathematisch exakte, sondern nur um eine qualitative Superposition handeln könne. Am Beispiel der Linie  $\alpha_4$  läßt sich nun theoretisch leicht einsehen, welchen Genauigkeitsgrad man dabei erwarten darf. Die  $L$ -Dublettdifferenz ist bekanntlich in erster Näherung = const.  $Z_{\text{eff}}^4$ . Der Übergang  $\alpha_4$  unterscheidet sich aber von dem Übergang  $\alpha_1$  dadurch, daß bei jenem die effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  in der  $L$ -Schale um 1 größer ist als bei diesem. Die relativistische Feinstruktur der Linie  $\alpha_4$  beim Element  $Z$  ist also gleich derjenigen der Linie  $\alpha_1$  beim nächst höheren Elemente  $Z + 1$ .<sup>1)</sup> Beim gleichen Element ist der relative Unterschied der beiden Dublettabstände etwa  $4/Z_{\text{eff}}$ ; da aber die relativistische Feinstruktur für die Elemente  $Z < 20$  kaum in Betracht kommt, so ist dieser Unterschied für das Linienbild qualitativ bedeutungslos.

#### § 4. Niveauschema für die $K$ - und $L$ -Schale.

Wir haben die Theorie der  $K\alpha$ -Linien vorangehen lassen, um zunächst die Leistungsfähigkeit unserer Ansätze im besten Lichte zu zeigen. Prinzipiell wäre es vorzuziehen gewesen, die Untersuchung der Energiestufen des Atoms der Besprechung ihrer Kombinationen voranzustellen.

Wie in § 1 (a, b, c) so schicken wir auch hier eine allgemeine Erörterung voraus. Die bekannten für die Röntgenspektren konstruierten Niveauschemata sind ursprünglich in enger Anlehnung an das Energiestufenbild des Wasserstoffatoms entstanden. Bei diesem ist die Energiebilanz des Atoms in der Tat identisch mit der des springenden Elektrons; bei zwei-

1) Die Analogie zum Verschiebungssatz der optischen Spektren (W. Kossel und A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, S. 240. 1919) ist unvollständig.

quantiger Elektronenbahn ist die Energie größer als bei ein-quantiger.

Gerade umgekehrt bei den Röntgenspektren. Hier sind Anfangs- und Endniveau nicht durch ein vorhandenes, sondern durch ein *fehlendes* Elektron ausgezeichnet. Dementsprechend ist die Atomenergie im *K*-Zustand größer als im *L*-Zustand, und es wäre deshalb sachgemäß, im Röntgenschema die *K*-Stufe nach oben und die „Atomoberfläche“ nach unten zu verlegen. Die die Kombinationen andeutenden Pfeile aber müßten nach unten gerichtet bleiben; in der Tat fällt ja das Atom aus dem höheren in den tieferen Energiezustand herunter (z. B.  $K\alpha = K \rightarrow L$ ).

Es ist aber nicht zu leugnen, daß das Niveauschema der bekannten Art, in dem die Oberfläche zu oberst und die *K*-Stufe zu unterst liegt, auch seine charakteristischen Vorzüge hat, namentlich die anschauliche Beziehung auf das springende Elektron und damit die Analogie zu den Energiestufenbildern der optischen Spektren. Ferner genügt es allen quantitativen Anforderungen, wenn nur die Abstände der einzelnen Niveaus von der Atomoberfläche gleich den Frequenzen der betreffenden Absorptionskanten gewählt werden; die Niveahöhen stellen dann *negative Atomenergien* dar. In diesem Sinne läßt es sich auch auf mehrfach ionisierte Atomzustände erweitern: die Energiestufen (4) des Atoms werden einfach von der „Oberfläche“ (Nullniveau) *nach unten* abgetragen. Wir geben in Fig. 2 ein solches Niveauschema für die *K*- und *L*-Schale. Auf die einseitig nach unten gerichteten Pfeilspitzen müssen wir allerdings verzichten, da nun nicht mehr jedes „Niveau“ der Figur (z. B. *KL*) eindeutig zu einer bestimmten „Schale“ gehört und daher eine anschauliche Darstellung des Elektronenüberganges auf diese Weise nicht mehr möglich ist. Von Rechts wegen müßten die Pfeile sogar von unten nach oben gerichtet werden. Würde die Figur dann außerdem noch auf den Kopf gestellt, so hätte man das oben beschriebene ideale Niveauschema in seiner Verallgemeinerung auf höhere Ionisationszustände.

Wegen der Kleinheit der  $v_{ik}$  gegen die  $u_i$  (vgl. § 1) ist es in Fig. 2 nicht möglich, die Härteunterschiede der einzelnen Komponenten der Ionisierungsfeinstruktur einigermaßen maß-

stabsgerecht zum Ausdruck zu bringen. Wir geben deswegen im folgenden eine zweite Verallgemeinerung des einfachen Niveauschemas, die zwar weniger systematisch ist, indem hier die einzelnen Ionisierungsarbeiten, nicht die Gesamtenergiestufen dargestellt werden, dafür aber anschaulicher und für quantitative Zwecke brauchbarer ist.

Zu dem Ende stellen wir die verschiedenen Ionisierungszustände des Atoms, soweit sie die  $K$ - und  $L$ -Schale betreffen, in Fig. 3 nochmals zusammen und deuten daselbst durch Pfeile an, wie sie durch Einzelionisationen und spontane Elektronensprünge in einander übergeführt werden können. Die horizontalen Pfeile bedeuten die spontanen Emissionsvorgänge; wie wir wissen, weichen die entsprechenden Linienfrequenzen nur

wenig von  $K\alpha$  ab. Die nach links unten gerichteten Pfeile bedeuten die Entfernung eines  $K$ -Elektrons, die nach rechts unten gerichteten die Entfernung eines  $L$ -Elektrons aus dem Atom; bei sämtlichen Ionisationsprozessen der ersten Art ist die Anregungsgrenze nur wenig von  $K$ , bei sämtlichen der zweiten Art nur wenig von  $L$  verschieden.

Die für uns wichtigste Eigenschaft des Schemas Fig. 3 ist nun die, daß in ihm jeweils drei verschiedenartige Pfeile, nämlich ein horizontaler, ein nach links unten und ein nach rechts unten gerichteter Pfeil, miteinander ein Dreieck bilden. Das sagt aus, daß jede spontan emittierte Frequenz als Differenz zweier Anregungs- oder Absorptionsgrenzen dargestellt werden kann, einer von der Größenordnung  $K$  und einer von der Größenordnung  $L$ . Zwischen den Ionisierungssatelliten

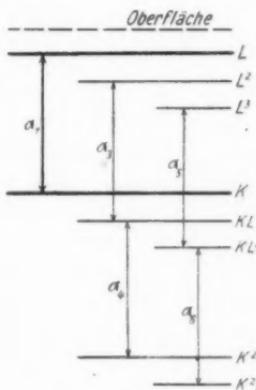


Fig. 2.

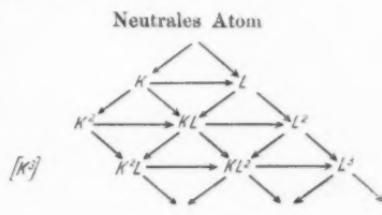


Fig. 3.

der  $K\alpha$ -Linie, denen der  $K$ -Grenze und denen der  $L$ -Grenze bestehen also ebenso einfache Kombinationsbeziehungen wie zwischen der Haupt- $K\alpha$ -Linie und den Hauptgrenzen selbst. Dieser Umstand gerade ermöglicht uns die Konstruktion des in Aussicht gestellten zweiten Niveauschemas.

Wir wenden zunächst die Formeln des § 1 zur Berechnung der zu den verschiedenen Ionisationsprozessen gehörenden Grenzfrequenzen an. Nach Gl. (7) ist:

$$\frac{\nu}{R} = \left( \frac{\nu}{R} \right)_0 + \sum_i d_i v_{s_i} + \dots$$

Für die in obigem Schema nach links unten zeigenden Pfeile ist aber  $(\nu/R)_0 = K$ , und man hat also folgende Ionisierungsarbeiten oder Grenzfrequenzen:

$$(19) \left\{ \begin{array}{l} K^2 - K = K + v_{11} + \dots, \quad KL - L = K + v_{12} + \dots, \\ [K^3 - K^2 = K + 2v_{11} + \dots], \quad K^2 L - KL = K + v_{11} + v_{12} + \dots, \\ \quad KL^2 - L^2 = K + 2v_{12} + \dots \end{array} \right.$$

Für die nach rechts unten zeigenden Pfeile andererseits ist  $\nu/R)_0 = L$ ; die entsprechenden Grenzfrequenzen sind:

$$(20) \left\{ \begin{array}{l} KL - K = L + v_{12} + \dots, \quad L^2 - L = L + v_{22} + \dots, \\ K^2 L - K^2 = L + 2v_{12} + \dots, \quad KL^2 - KL = L + v_{12} + v_{22} + \dots, \\ \quad L^3 - L^2 = L + 2v_{22} + \dots \end{array} \right.$$

Wir ergänzen nun das gewöhnliche Niveauschema der Röntgenspektren in der Weise, daß wir außer den normalen Ionisierungsarbeiten  $(\nu/R)_0 = K, L$  usw. auch die sämtlichen höheren Ionisierungsarbeiten (19), (20) usw. von der Atomoberfläche nach unten abtragen und als uneigentliche Niveaus durch horizontale Geraden andeuten. Bei Beschränkung auf die  $K$ - und  $L$ -Schale resultiert dann Fig. 4; in ihr ist  $v_{11} > v_{12} > v_{22} > 0$  gewählt, was im großen und ganzen der Wirklichkeit entsprechen dürfte. Wir erhalten auf diese Weise ein ideales Bild der bei leichten Elementen zu erwartenden Feinstruktur der  $K$ - und  $L$ -Grenze. Im nächsten Paragraphen werden wir es mit der Erfahrung vergleichen.

Nach dem oben Gesagten lassen sich nun die Linien  $K\alpha_1$  bis  $\alpha_6$  in Fig. 4 ebensogut wie in Fig. 2 als Pfeile zwischen den einzelnen Niveaus darstellen. Wir bedienen uns hier derjenigen Kombinationsrelationen, die man aus dem Schema

Fig. 3 erhält, wenn man zu dem horizontalen Pfeil, der die betreffende Emissionslinie darstellt, das nach *oben* weisende Pfeildreieck auszeichnet; so erhält man z. B.:

$$K\alpha_3 = KL - L^2 \\ = (KL - L) - (L^2 - L).$$

— — — Oberfläche — — —

Für die  $\alpha_1$ -Linie ergibt sich dann die gewohnte Darstellung:

$$K\alpha_1 = K - L.$$

Die Pfeilspitzen in Fig. 4 deuten die Richtung des Elektronenübergangs an.

#### § 5. Die Feinstruktur der K-Absorptionskante.

H. Fricke<sup>1)</sup> hat festgestellt, daß bei den von ihm untersuchten Elementen 15 P bis 24 Cr die Haupt-K-Kante auf der härteren Seite von einer oder mehreren schwächeren Absorptionsdiskontinuitäten begleitet ist. Wir geben in Tab. 3 die Abstände der von ihm beobachteten Diskontinuitäten („M, N“) von der Hauptkante („K<sub>m</sub>, m“) in  $\nu/R$ -Einheiten<sup>2)</sup>; wir ordnen sie dabei in den Horizontalreihen I und II so zusammen, wie sie uns, nach ihrem allgemeinen Gang mit der Ordnungszahl zu urteilen, zueinander zu gehören scheinen.

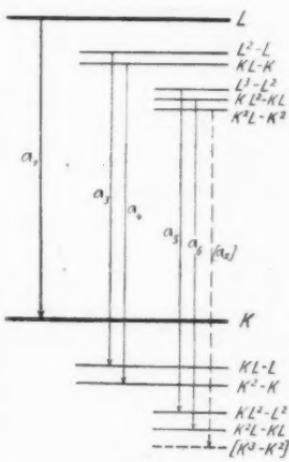


Fig. 4.

Tabelle 3.

	15 P	16 S	17 Cl	18 A	19 K	20 Ca	21 Se	22 Ti	23 V <sup>3)</sup>	24 Cr
I	0,38	0,45	0,63		2,1	2,3	2,7	-	3,4	(2,4)
II		0,92								3,8

1) H. Fricke, Phys. Revue 16. S. 202. 1920.

2) Die Zahlen beziehen sich auf die Schwärzungsmaxima, d. h. Absorptionsminima.

3) Bei V zeigt Fricke noch eine härtere Diskontinuität bei  $A\nu/R = 4,9$  an.

Der Abstand der Diskontinuität II von der Hauptkante läßt sich sehr gut durch die Formel:

$$(21) \quad \Delta v/R = 0,36 \cdot Z - 4,8_4$$

darstellen. Fig. 4 bietet zwei Möglichkeiten, diese Diskontinuität zu erklären.

Einerseits kann man annehmen, daß sie dem Niveau  $KL - L$  der Fig. 4 entspricht, d. i. der  $K$ -Anregungsarbeit bei einfach ionisierter  $L$ -Schale. Dann ist, unter Vernachlässigung der Größen  $w_{ikl}$ , der Abstand (21) nach (19) mit  $v_{12}$  zu identifizieren. Die Formel (15) andererseits liefert  $v_{12} = 0,5 \cdot Z - \text{const.}$ ; die Übereinstimmung mit (21) ist also nicht genau, aber doch ganz befriedigend. — Es erhebt sich jedoch die Frage nach dem Verbleib der Absorptionskante  $K^2 - K$ . Ihre Intensität kann nur um wenig geringer sein als die der Kante  $KL - L$ ; denn sonst müßte, wie man sich leicht überlegt, die Linie  $K\alpha_4$  erheblich schwächer sein als  $K\alpha_3$ , was nach den Angaben von Siegbahn und Hjalmar nicht der Fall zu sein scheint. Die Kante  $K^2 - K$  müßte nun auf der härteren Seite der Kante  $KL - L$  liegen und zwar im Abstand:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} (K^2 - K) - (KL - L) = (K^2 - KL) - (K - L) \\ \qquad \qquad \qquad = K\alpha_4 - K\alpha_1 \simeq 0,12 \cdot Z - 0,68. \end{array} \right.$$

In Fricke's Photometerkurven sind nun allerdings bei einzelnen Elementen auch jenseits der Kante II noch leichte Diskontinuitäten zu finden<sup>1)</sup>; aber es hat kaum den Anschein, daß sich diese systematisch zu einer Kante im Abstand (22) von der Kante II zusammensetzen ließen.

Andererseits kann man annehmen, daß die Diskontinuität II der Tab. 3 gerade die Absorptionskante  $K^2 - K$  darstellt. Die Kante  $KL - L$  ist dann im Abstand (22) auf ihrer weicheren Seite zu suchen. Nach (21) wäre:

$$(K^2 - K) - K = v_{11} = 0,36 \cdot Z - 4,8_4;$$

durch Subtraktion von (22) folgt:

$$(23) \quad (KL - L) - K = v_{12} = 0,24 \cdot Z - 4,1_6.$$

1) Vgl. Anm. 3 S. 455.

In diesem Falle ist zwar die Übereinstimmung mit Formel (15) weniger gut. Doch bleibt  $v_{12}$  nach (23) berechnet für die Elemente 14 bis 21 absolut genommen  $< 1$ , und es wäre daher ganz verständlich, daß sich die Kante  $KL - L$  durch die Nachbarschaft der Hauptkante  $K$  der Beobachtung entzogen hätte. Die von Fricke bei 24 Cr mit  $\Delta\nu/R = 2,4$  beobachtete Diskontinuität (in Tab. 3 in Reihe I verzeichnet) könnte dann wohl als Kante  $KL - L$  gedeutet werden.

Die bei P, S und Cl beobachtete Diskontinuität I (Tab. 3) sprechen wir als Kante  $KM - M = K + v_{13}$  an ( $K$ -Anregungsarbeit bei ionisierter  $M$ -Schale). Sie könnte sich etwa durch die Formel:

$$(24) \quad \Delta\nu/R = v_{13} = 0,1 \cdot Z - 1,1$$

darstellen lassen, während nach (18):

$$(25) \quad v_{13} - v_{23} = y_3 = \alpha'_1 - \alpha_1 \approx 0,07 \cdot Z - 0,46$$

ist. Daß diese Kante oberhalb Cl nicht mehr beobachtet wurde, erklärt sich daraus, daß ihr relativer Wellenlängenabstand  $\Delta\lambda/\lambda$  von der Hauptkante mit  $Z^{-1}$  geht. Da nämlich die Hauptkante infolge der Diffusion in der photographischen Schicht nach der härteren Seite zu verbreitert erscheint, wird sie die Kante I, die sich ihr bei fortschreitendem  $Z$  annähert, bei schwereren Elementen überdecken.

Bei den Elementen 22 Ti, 23 V, 24 Cr zeigen die Fricke-schen Aufnahmen außerdem noch eine Diskontinuität ( $K'$ ) auf der *weicheren* Seite der Hauptkante. Sommerfeld brachte diese in Zusammenhang mit dem bei den gleichen Elementen (22 Ti bis 28 Ni) auftretenden weichen  $K\beta$ -Begleiter  $\beta'$ , indem er darauf hinwies, daß der Linienabstand hier und der Kantenabstand dort einander annähernd gleich seien. Nach Siegbahn und Hjalmar ist nämlich  $\Delta\nu/R = \beta - \beta'$

$$\text{bei V} = 0,99, \quad \text{bei Cr} = 1,03;$$

und nach Fricke ist  $K - K'$

$$\text{bei V} = 0,94, \quad \text{bei Cr} = 0,85.$$

Da wir es bisher immer nur mit *harten* Begleitern zu tun hatten und diese immer durch *positive* Ionisierung des Atoms

erklären konnten, liegt es nahe, in gegenwärtigem Falle eine *negative* Ionisierung der *M*-Schale anzunehmen; begünstigt wird diese Annahme durch die chemische Sonderstellung der betreffenden Elemente. Nach Bohr soll gerade in der Nachbarschaft der Triade 26 Fe, 27 Co, 28 Ni die Umlagerung der *M*-Schale aus einer Achter- in eine Achtzehnerschale stattfinden; man kann also leicht annehmen, daß die *M*-Schale hier außer in der normalen noch in einer selteneren Modifikation auftreten könnte, in welcher sie höher besetzt ist. Sehen wir von den Valenzelektronen ab, d. h. betrachten wir lediglich das chemische Ion, so haben wir den selteneren Atomzustand gegenüber dem normalen, wenn die betreffenden Besetzungszahlen der *M*-Schale sich um  $n$  unterscheiden, als  $M^{-n}$  zu bezeichnen. Die Hauptkante  $K$  und die Hauptlinie  $K\beta$  werden der normalen, die Begleiter  $K'$  und  $K\beta'$  der selteneren *M*-Schalenmodifikation zugehören:

$$\begin{array}{ll} K = K & K\beta = K - M \\ K' = KM^{-n} - M^{-n} & K\beta' = KM^{-n} - M^{-n+1}. \end{array}$$

Hieraus folgt:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} K - K' = n \cdot v_{13} \quad K\beta - K\beta' = n(v_{13} - v_{33}) \\ (K - K') - (K\beta - K\beta') = n \cdot v_{33}. \end{array} \right.$$

Die Gleichheit von  $K - K'$  und  $K\beta - K\beta'$  ist hiernach nur eine angenäherte. Benutzt man Gl. (24) zur Extrapolation von  $v_{13}$ , so erhält man aus der ersten Gl. (26) für die Ionisierungszahl  $n$  bei V und Cr bzw. die Werte 0,8 und 0,7. Wegen der geringen Zuverlässigkeit der Gl. (24) — ihre einzigen Unterlagen sind ja die drei Frickeschen Messungen der Diskontinuität I (Tab. 3) — scheint es allerdings gewagt, hieraus auf  $n = 1$  zu schließen; doch ist sehr beachtenswert, daß der chemische Charakter der Elemente 22 Ti bis 28 Ni (Zwei- und Dreiwertigkeit, letztere im allgemeinen bevorzugt) in dieselbe Richtung weist.<sup>1)</sup>

1) Nach H. Grimm (Zeitschr. f. phys. Chemie 98, S. 353. (1921) S. 362 u. Fig. 2, S. 380) ist die Besetzungszahl der *M*-Schale der Elemente 22 bis 28 im Falle des dreiwertigen Ions  $Z = 13$ , im Falle des zweiwertigen Ions  $Z = 12$ .

Unsere Erklärung der Frickeschen Kantenfeinstruktur ist damit beendet. Eindeutigkeit konnte bei dem gegenwärtigen Stande der empirischen Kenntnisse nicht erzielt werden. Vor der Kosselschen Theorie hat die unsige jedenfalls den Vorzug, daß sie nicht nur die Größenordnung der Effekte, sondern auch die Art ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl erklärt.

#### § 6. Die übrigen Funkenlinien.

Außer bei den Elementen 22 Ti bis 28 Ni sind bei 12 Mg bis 16 S weiche  $K\beta$ -Begleiter bekannt; sie wurden von Hjalmar entdeckt und mit  $\beta_3$  und  $\beta'$  bezeichnet. Ob eine von diesen Linien mit der bei Ti bis Ni auftretenden  $\beta'$ -Linie identifiziert werden kann, ist unsicher. Ihrem Ursprunge nach sind sie vermutlich mit dieser verwandt.

Bei 17 Cl, 19 K und 20 Ca ist ein *harter*  $K\beta$ -Satellit ( $\beta''$ ) vorhanden, der wahrscheinlich eine normale Funkenlinie darstellt<sup>1)</sup> und etwa der Kombination  $KL - LM$  entspricht. Wir stützen diese Vermutung durch folgende für 17 Cl durchgeführte Rechnung: Nach Tab. 3 ist  $v_{13} = 0,63$ . Nach (25) ist  $v_{23} = v_{13} - 0,73 = -0,10$ . Nach Hjalmar ist schließlich  $\beta'' - \beta = 0,17$ ; folglich:

$$(KL - LM) - (K - M) = v_{12} - v_{23} = 0,17$$

und  $v_{13} = v_{23} + 0,17 = 0,07$ . Andererseits berechnet sich  $v_{13}$  nach Gl. (23) zu  $-0,08$ ; die Übereinstimmung ist befriedigend.

Daß die Verhältnisse in der  $K\beta$ -Gruppe durchaus nicht eindeutig und so viel weniger durchsichtig als in der  $K\alpha$ -Gruppe sind, liegt offenbar daran, daß die  $M$ -Schale erst bei 29 Cu ihre stabile Endkonfiguration (die Achtzehnerschale) erreicht, während dies bei der  $L$ -Schale schon bei 10 Ne der Fall ist. In der  $L$ -Serie, die bloß oberhalb 29 Cu systematisch gemessen ist, verhält sich die  $M$ -Schale denn auch ebenso regulär wie die  $L$ -Schale in der  $K$ -Serie: sie liefert nur *harte* Ionisationssatelliten. Von diesen ist allerdings zurzeit bloß einer bekannt, der *harte*  $L\alpha$ -Begleiter ( $L\alpha_3$ ) von Siegbahn und Friman. Dieser ist dem Satellitenpaar  $K\alpha_3\alpha_4$  der  $K$ -Serie vollkommen

1) Bei den betreffenden Ionen ist die  $M$ -Schale vermutlich als stabile Achterschale ausgebildet! Vgl. H. Grimm, a. a. O.

analog und wird sich wie diese bei leichteren Elementen in ein enges Dublett aufspalten lassen, dessen Komponenten den Kombinationen:

$$L\alpha_3 = LM - M^2, \quad L\alpha_4 = L^2 - LM^2$$

entsprechen. Ist der von Dauvillier bei Os, Ir, Pt gefundene harte  $L\alpha$ -Satellit (vgl. die Einleitung) wirklich mit  $L\alpha_3$  identisch, wie wir vermuten, so bleibt der Gang der Frequenzdifferenz  $L\alpha_3 - L\alpha_1$  mit der Ordnungszahl bis zu den schweren Elementen durchaus linear. Versuche, unsere Deutung durch Kombinationsrelationen mit den  $K$ -Linien zu prüfen, scheitern leider an der Unmöglichkeit, die Größen  $v_{3i}$  nach der einen oder anderen Richtung über Cu hinweg sicher zu extrapolieren.

Was schließlich den Dauvillier-Costerschen harten  $L\gamma$ -Begleiter (vgl. die Einleitung) betrifft, so ist sehr bemerkenswert, daß es Dauvillier<sup>2)</sup> bei 79 Au gelungen ist, ihn in ein enges Dublett aufzuspalten. Gemäß der Analogie zu den Linien  $L\alpha_3\alpha_4$ ,  $K\alpha_3\alpha_4$  können wir annehmen, daß die beiden Komponenten dieses Dubletts den Kombinationen  $LM - MN$ ,  $LN - N^2$  entsprechen.

Damit ist gezeigt, daß sämtliche Röntgenlinien, von deren Existenz man heute sichere Kenntnis hat (vgl. die Einleitung), von unserem Standpunkt aus gedeutet werden können, sei es im Rahmen des gewöhnlichen Niveauschemas, sei es als Funkenlinien. Es läßt sich auch leicht voraussehen, an welchen Stellen des Röntgenspektrums man in Zukunft weitere Linien finden wird. Zunächst ist zu erwarten, daß sämtliche möglichen Kombinationen des gewöhnlichen Niveauschemas, die dem Auswahlprinzip widersprechen, bei hinreichend langer Exposition sichtbar zu machen sein werden; in der  $L$ -Serie z. B. wird man außer den heute bekannten 6 Linien dieser Art (vgl. die Einleitung) noch 10 bis 20 schwächere finden können. Im übrigen dürfte nur mehr das Auftreten von Funkenlinien erwartet werden, d. h. von im allgemeinen harten Begleitern sämtlicher regulärer Linien, zunächst der stärksten.

1) Genauer würde man hier sagen müssen:

$L\alpha_3 = L_1 M - M_1 M$ ,  $L\alpha_4 = L L_1 - L M_1$ .

2) A. Dauvillier, Compt. rend. 173, S. 647. 1921.

Für die Aufsuchung noch unbekannter Funkentlinien dürfte die Bemerkung von Nutzen sein, daß die Intensität der Funkentlinien quadratisch mit derjenigen der entsprechenden Bogenlinien anwächst. Wie eine leichte statistische Überlegung zeigt, verhalten sich nämlich die Intensitäten der Funkent- und Bogenlinien zueinander wie die mittlere Verweilzeit eines Elektrons der Ausgangsschale bei ionisiertem Atominnern zur mittleren Dauer zwischen zwei aufeinander folgenden Ionisationen des Endniveaus.

#### Zusammenfassung.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Annahme, daß die inneren Schalen des Atoms unter Umständen *mehr-fache* Ionisation erleiden können; bei spontanen Übergängen des Atoms aus einem mehrfach ionisierten Zustand in einen anderen gleich hohen werden Röntgenlinien emittiert, die den *Funkentlinien* der optischen Spektren entsprechen. Durch allgemeine Überlegungen wird gezeigt, daß die Funkentemissionen und dazu gehörigen Anregungsvorgänge nur eine *Feinstruktur* der bekannten Röntgenlinien und Absorptionskanten zur Folge haben können, und zwar erstreckt sich diese Feinstruktur in der Regel nach der kurzweligen Seite hin. Es wird im einzelnen nachgewiesen, daß *sämtliche Linien, die sich der Röntgensystematik bisher widersetzen, als Funkentlinien gedeutet werden können*; insbesondere läßt sich die Theorie an den harten  $K\alpha$ -Satelliten  $K\alpha_3$  bis  $\alpha_6$  ohne spezielle Voraussetzungen eindeutig durchführen und durch zwei Kombinationsrelationen (Gl. (1) oder (2)) bestätigen. Zugleich ergibt sich eine neue Erklärung für die von Fricke beobachtete *komplexe Struktur* der  $K$ -Absorptionskante. Die *Größenordnung* der für die Linien- und Kantenfeinstruktur charakteristischen Frequenzdifferenzen sowie ihr *linearer Gang mit der Ordnungszahl* erklärt sich befriedigend auf Grund bekannter modellmäßiger Vorstellungen.

Hrn. Prof. Sommerfeld danke ich herzlich für seine freundliche Beratung bei der Niederschrift.

München, Institut für theoret. Physik, Dezember 1921.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.)

*Nachtrag bei der Korrektur* (beigefügt am 21. Januar 1922).

In den Compt. rend. 173. S. 1458 (27. Dezember 1921) teilt Dauvillier neue Messungen der  $L$ -Serie mit, die mit der vorstehenden Theorie in vorzüglicher Übereinstimmung sind. Unter anderem hat er die harten  $L\alpha$ - und  $L\gamma$ -Begleiter  $\alpha_3$  und  $\beta_2''$  bei 51 Sb und 58 Ce gemessen und die Identität seiner  $\alpha_3$ -Linie mit der gleich benannten von Friman und Hjalmar (vgl. S. 460) nachgewiesen, welch letztere er ursprünglich mit  $L\eta$  identifizierte. Außerdem hat er bei 79 Au einen harten  $L\delta$ -Begleiter ( $\gamma_{10}$ ) entdeckt, der mit  $\beta_2''$  die  $L$ -Dublett-differenz bildet:

$$(A) \quad \gamma_{10} - \beta_2'' = \gamma_1 - \beta_2 = L_2 - L_1.$$

Dieser  $\delta$ -Begleiter stellt zweifellos eine der von uns erwarteten Funkenlinien dar; die angenäherte Gültigkeit der Relation (A) entspricht durchaus unserem Satz von der Superposition der Feinstrukturen (§ 1).

Dauvillier erzwingt die Aufnahme der von ihm entdeckten Linien in das reguläre Niveauschema, indem er die Anzahl der  $M$ -Niveaus auf 6 und die Anzahl der  $N$ -Niveaus auf 9 erhöht. Infolge der Linearabhängigkeit der Frequenzdifferenzen  $\alpha_3 - \alpha_1$ ,  $\beta_2'' = \beta_2$  und  $\gamma_{10} - \gamma_1$  von  $Z$  wird dabei die Existenz neuer irregulärer Doublets (z. B.  $M_1 M_1'$ ) vorausgesetzt. Wir halten diese Erweiterung des regulären Niveauschemas gemäß dem vorstehenden für unnötig und auch für unzulässig, da sie eine völlige Preisgabe der Quantensystematik einschließlich der Auswahlregeln bedeuten würde. Im übrigen würde Dauvilliers Verfahren auf die  $K$ -Serie der leichten Elemente angewandt, nur bei äußerster Komplikation des Niveauschemas zur Einordnung sämtlicher Linien führen, ohne auch von der Gültigkeit der Relationen (1), (2) Rechenschaft geben zu können.

**2. Beitrag zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung  
in festen, elektronisch schlecht leitenden Körpern.  
Versuche am Quecksilberjodid<sup>1)</sup>;  
von Felix Kämpf.**

**Einleitung.**

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> konnte ich zeigen, daß man in Selenpräparaten unter bestimmten Umständen Stromspannungs-krven erhalten kann, die ganz das Aussehen der Kurven besitzen, die man bei Sättigungsströmen in Gasen erhält. Bedingung dafür waren sehr dünne, auch nach der Umwandlung rot durchscheinende Schichten von Selen, die sich durch hohen spez. Widerstand im Vergleich mit kompaktem Selen auszeichnen. Die auf Grund dieses optischen Verhaltens daselbst ausgesprochene Vermutung, daß die Umwandlung aus amorphem Selen bei diesen dünnen Schichten nicht bis zu demselben Betrage forschreitet wie bei größeren Schichtdicken, ist nach Versuchen von Gripenberg<sup>3)</sup> nicht beweisend, da auch das kristallinische Selen in dünnen Schichten rot durchsichtig ist. Jedenfalls zeigten aber die Präparate den abnorm hohen Widerstand, welchen auch Gripenberg bei durch Kathodenzerstäubung hergestellten Selenschichten beobachtete.

Die Möglichkeit, einem Stromspannungsverlauf in ähnlicher Weise wie bei einem Sättigungsstrom in Gasen zu erhalten, wurde in jener Arbeit auf die Vorgänge an der Kathode zurückgeführt. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung konnte damals nicht beigebracht werden. Verschiedene Folgerungen, die sich aus dieser Hypothese ziehen ließen, wurden am Selen geprüft, sie gaben aber nicht genügend eindeutige

1) Vorliegende Arbeit ist in unveränderter Form am 13. Februar 1920 abgeschlossen und zwecks Habilitation, die im Herbst 1920 erfolgte, vor-gelegt worden; hinzugefügt sind nur die wenigen Anmerkungen.

2) F. Kämpf, Physik. Zeitschr. 13. S. 689—694. 1912.

3) W. S. Gripenberg, Physik. Zeitschr. 13. S. 161 u. 686. 1912.

Resultate, so daß ihre Veröffentlichung unterblieb. Neuerdings fand sich in dem roten Quecksilberjodid ( $HgJ_2$ ), dessen Lichtempfindlichkeit von Volmer<sup>1)</sup> festgestellt war, ein Stoff, der für diese Untersuchungen geeigneter ist, als Selen. Im folgenden sollen die an diesem Körper vorgenommenen Messungen beschrieben und ihre Resultate diskutiert werden.

**Herstellung und allgemeine Eigenschaften der Quecksilberjodidpräparate.**

Die Art der Präparate war ganz analog den seinerzeit bei Selen verwendeten. Auf die Glasplatte wurde ein fast un durchsichtiger Platinspiegel eingebrannt, und dann mit dem Stichel der Teilmaschine ein Streif weggenommen. Die Breite des so entstehenden Spaltes konnte im Gegensatz zu der bei den Selenuntersuchungen (damals 0,025—0,06 mm) wesentlich größer gemacht werden, bis über 1 mm. Andere Formen von später benutzten Präparaten sollen an den betreffenden Stellen beschrieben werden.

Eine besondere Schwierigkeit bereitete das Aufbringen des  $HgJ_2$ , welches durch Aufschmelzen geschah.  $HgJ_2$  besitzt bereits vor seinem bei 253—254° C. liegenden Schmelzpunkt einen hohen Sublimationsdruck, bei 250° C. 55,3 mm Hg, so daß bei dieser Temperatur bei nicht sehr schnellem Erhitzen fast alles Jodid wegsublimiert. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel. Zunächst wurde pulverförmiges  $HgJ_2$  zwischen zwei Glasplatten schnell erhitzt und nach dem Schmelzen rasch abgekühlt und schließlich, wenn die Umwandlung von dem aus der geschmolzenen Masse zunächst entstehenden gelben Jodid ein rotes Jodid erfolgt ist, was bei 129° C. geschieht, in Wasser geworfen. Dadurch tritt (bei teilweisem Springen des Glases) eine Lösung des  $HgJ_2$  vom Glas ein, und man erhält dünne zusammenhängende Blättchen, die nach sorgfältigem Trocknen in der gleichen Weise auf den Platinspiegel unter einem Deckglas aufgeschmolzen wurden. Das Erhitzen wurde so ausgeführt, daß ein etwa 1 mm starkes Kupferblech rechtwinklig umgebogen wurde, auf den horizontal auf einer Asbestunterlage liegenden Teil wurde das anzufertigende Präparat gelegt und

1) Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. 16. S. 152—154. 1916.

der nach abwärts gebogene Teil mit der Bunsenflamme erhitzt. Auf diese Weise konnte das Präparat, ohne zu zerspringen, sehr schnell erhitzt werden. Zur Abkühlung wurde dann der vertikale Schenkel des Kupferbleches in kaltes Wasser getaucht. Fig. 1 zeigt den Herstellungsprozeß des Präparates.

Trotz möglichst gleichmäßiger Herstellung der Präparate waren sie in ihrem Verhalten nicht gleich. Ein Teil derselben zeigte hohe Lichtempfindlichkeit bei hohem Dunkelwiderstand, während andere bereits im Dunkeln beträchtliche Leitfähigkeit aufwiesen und dann nur ganz geringe Lichtempfindlichkeit besaßen. Der Grund konnte nicht bestimmt festgestellt werden. Vermutlich tritt bei etwas zu hohem Erhitzen eine geringe Zersetzung mit Ausscheidung von Jod ein. Diese Zersetzung machte sich besonders geltend, als versucht wurde, dickere Schichten zwischen zwei durchscheinenden Platinspiegeln herzustellen, um den Stromdurchgang in Richtung der Lichtstrahlen zu untersuchen. Beim Auseinanderreißen dieser Präparate zeigte sich eine schwärzliche Ausscheidung auf den Platinspiegeln. Trotz mehrfacher Versuche ist es daher noch nicht gelungen, derartige Schichten in einwandfreier Weise herzustellen. Die hierbei gewonnene Erfahrung wurde für die zuerst beschriebenen Präparate dadurch verwendet, daß das zu schmelzende  $HgJ_2$ -Plättchen nicht auf den weggeschabten Streifen, sondern seitlich davon aufgelegt wurde, so daß dann nur geschmolzene Masse auf die für die Untersuchung in Betracht kommenden Stellen floß. Die so erhaltenen Schichten sahen in der Durchsicht rein rot aus ohne schwärzliche Beimischung.

Die Haltbarkeit der Präparate war zeitlich beschränkt, da die Lichtempfindlichkeit allmählich nachließ. Dies ist nach den Erfahrungen bei Selen nicht zu verwundern. Lichtempfindlichkeit tritt wohl nur dann ein, wenn der betreffende Körper in mehreren Modifikationen existiert, wie z. B. Selen, Schwefel, Quecksilberjodid, so daß man bei den betreffenden Temperaturen ein instabiles Gebilde vor sich hat, das sich allmählich in den stabilen Zustand umwandelt. Äußere Einflüsse, wie hoher Stromdurchgang, scheinen diesen Vorgang zu beschleu-

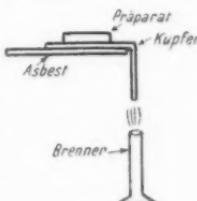


Fig. 1.

nigen. Gegen Ende der experimentellen Untersuchung konnte dann noch festgestellt werden, daß sich derart unbrauchbar gewordene Präparate wieder regenerieren lassen durch eine Erhitzung über den Umwandlungspunkt. Benutzt wurden für die Messungen meist Präparate von relativ hoher Lichtempfindlichkeit. Bei den höchsten Werten der relativen Lichtempfindlichkeit betrug der Lichtstrom für kleine Spannungen mehr als das Hundertfache des Dunkelstromes (bei starker Beleuchtung).

Der Dunkelwiderstand einer derartigen Zelle besitzt etwa die Größenordnung von  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  Ohm, gemessen bei Anlegung einer Spannung von einigen hundert Volt. Ein Bruchteil der Stromleitung ist dabei auf die Leitung durch das Glas bzw. auf der Glasoberfläche zu setzen. Die Größe dieses Anteils ließ sich deshalb nicht feststellen, weil ja beim Aufbringen von  $HgJ_2$  die Größe der freien Oberfläche des Glases verändert wurde, ferner auch durch das unvermeidbare Anfassen der Charakter der Oberfläche selbst eine Änderung erleiden kann.

#### Beobachtungsmethode.

Die Strommessung geschah mit einem Quadrantenelektrometer, dem ein Jodcadmium-Amylalkoholwiderstand parallel geschaltet war. Die Jodcadmiumwiderstände, die zwischen

10 und 300 Megohm lagen, waren mit genügend großen Cadmiumelektroden versehen, so daß sich Polarisationserscheinungen nicht störend bemerkbar machen. Als Stromquelle stand eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie, regulierbar bis 1000 Volt, zur Verfügung, die Spannung wurde mit einem Drehspulvoltmeter gemessen.

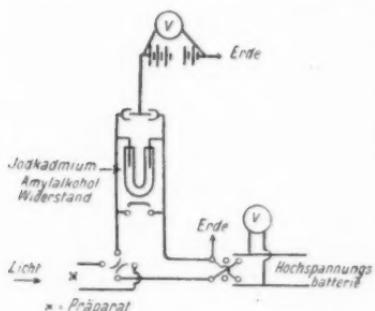


Fig. 2.

Die zur Bestrahlung der Versuchsstoffe dienende Nernstlampe lag an einer Akkumulatorenbatterie. Die Meßanordnung ist aus der Fig. 2 zu erkennen.

## Messungen an Präparaten ohne Sonden.

Es wurde zuerst eine Stromspannungskurve aufgenommen, dabei wurde die Messung so ausgeführt daß zunächst der Strom im Dunklen und dann der bei Belichtung bestimmt wurde. Die Ablesung des Elektrometers geschah etwa  $\frac{1}{2}$  Minute nach Einschalten der Spannung bzw. der Belichtung, da nach dieser Zeit das Elektrometer zur Ruhe kam. Zwischen je zwei Messungen lag eine Pause von etwa 5 Minuten. Die Breite der  $HgJ_2$ -Schicht betrug bei diesem Präparat 0,72 mm. Belichtet wurde von der Seite, auf der sich das mit den eingearbeiteten Platinelektroden befindliche Glas befand, so daß nur der Teil des  $HgJ_2$  von den Lichtstrahlen getroffen wurde, der zwischen den Platinelektroden lag. Die folgende Tab. I gibt die Werte des Dunkelstromes und des Lichtstromes (nach Abzug des Dunkelstromes). In Fig. 3 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Tabelle I.

Angelegte Potentialdifferenz (in Volt)	Ausschlag in Skalenteilen	
	unbelichtet	belichtet - unbelichtet
8,3	1	10
18,5	4	21
27	6	29
39	9	40
72	20	72
105	29	99
204	59	141
300	92	175
455	150	185

Die so erhaltene Stromspannungskurve zeigt das typische Bild, wie wir es in ionisierten Gasen kennen. Wir haben zunächst im Bereich kleiner Potentialdifferenzen Ohmsches Gesetz, dann ein allmähliches Umbiegen der Stromkurve. Das Verhältnis Dunkelstrom : Lichtstrom steigt dabei von 1:10 bis nahezu 1:1. Der immerhin noch starke Dunkelstrom deutet wegen des nahezu geradlinigen Verlaufes von Strom mit steigender Spannung darauf hin, daß der Dunkelstrom von anderen Elementen (Ionen) getragen wird als der Lichtstrom.

Vermutlich röhren diese von irgendwelchen Verunreinigungen her (Feuchtigkeit? Alkalisalz?).

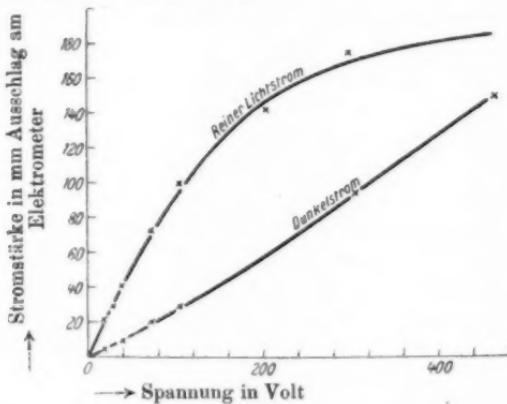


Fig. 3.

Die relativ große Schichtbreite der untersuchten Substanz gab die Aussicht, tiefer in das Wesen der Leitung einzudringen und Folgerungen aus der seinerzeit für Selen ausgesprochenen Hypothese, daß der Grund in dem Verhalten der Kathode liegt, zu prüfen. Ist dies nämlich der Fall, so muß sich, wenn im wesentlichen nur eine Elektrode stark beleuchtet wird, die andere dagegen dunkel bleibt bzw. nur schwache Beleuchtung erfährt, besonders bei hohen Spannungen eine ausgeprägt unipolare Leitung zeigen; bei sehr kleinen Potentialdifferenzen sollte eine solche nicht oder doch nur in wesentlich schwächerem Maße auftreten. Der Versuch wurde in der Weise angestellt, daß ein von einer Nernstlampe beleuchteter Spalt mittels eines Objektives scharf auf die eine Hälfte des Präparates abgebildet wurde, so daß das Platin der einen Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil des  $HgJ_2$  hell beleuchtet war, während die andere Elektrode bzw. der dieser anliegende Teil von  $HgJ_2$  nur das schwache Licht erhielt, welches durch die Zerstreuung an der Glasoberfläche entstand. Die Messung wurde so ausgeführt, daß der positive Strom immer abwechselnd von der dunklen und der hellen Seite in das Präparat eintrat. Die Resultate sind in der Tab. II zusammengestellt, sowie in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

Spannung in Volt	Dunkelstrom	Lichtstrom $\times 4$ Kathode dunkel	Lichtstrom $\times 4^1$ Kathode hell
20	150	196	268
40	312	216	480
82	612	360	1008
160	1260	576	1872
240	1800	720?	2448
320	2556	576	3024
400	3240	—	3664
500	4300	576	4032

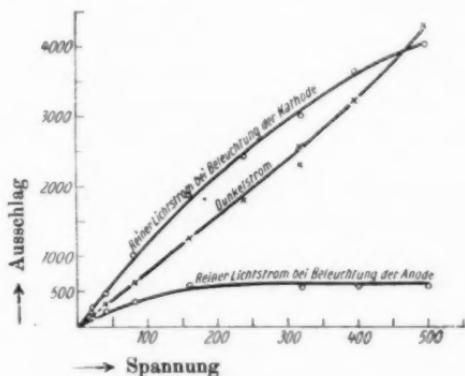


Fig. 4.

Man sieht aus den Kurven, daß der Lichtstrom bei einseitiger Beleuchtung eine starke, mit wachsender Stromstärke ansteigende Unipolarität aufweist. Um diese zu erklären, wird man zu dem zwingenden Schluß geführt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Elektrizitätsträger sehr verschieden sein muß, und daß an der Elektrode, die das gleiche Vorzeichen wie die schneller wandernden Träger aufweist, eine Verarmung durch den Strom stattfinden muß. Diese wird um so leichter eintreten und einen um so stärkeren Einfluß auf den Gesamtwiderstand ausüben, je geringer die Zahl der Träger ohne Strom bereits war. Wie die Daten zeigen, ist dies dann der Fall, wenn die Kathode nur schwach beleuchtet ist, d. h. das Verarmungsgebiet muß an der Kathode

1) Gemessen in mm Ausschlag des Elektrometers.

liegen, woraus folgt, daß die negativen Träger die größere Geschwindigkeit haben. Die naheliegendste Annahme ist daher, daß die Stromleitung *nur* von negativen Trägern besorgt wird, und wir eine elektronische Leitung vor uns haben.

Die Art der Darstellung, den Lichtstrom einfach durch die Differenz des Dunkel- und Gesamtstromes zu ersetzen, ist nicht exakt. Sie wäre nur dann berechtigt, wenn die beiden Ströme in getrennten Bahnen vor sich gehen würden, oder wenn das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom an jeder Stelle das gleiche wäre. (Aber auch nur dann, wenn eine Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen nicht stattfinden würde.) Dies trifft in dem eben betrachteten Fall natürlich nicht zu, weil die Leitfähigkeiten ohne und mit Licht wegen der von Ort zu Ort wechselnden Lichtintensität an den verschiedenen Stellen des Präparates nicht das gleiche Verhältnis haben.

Diese Erwägungen beeinflussen jedoch nicht den qualitativen Charakter der Kurven, aus denen die starke Unipolarität der Leitung hervorgeht.

Da die der Rechnung teilweise zugängliche Anordnung, eine zwischen zwei parallelen Platten befindliche Schicht, schärfer realisiert sein würde, wenn das Präparat die aus der Zeichnung, Fig. 5, zu ersehende Gestalt besitzen würde, so habe ich mehrfach versucht, derartige Präparate anzufertigen. Wie bereits erwähnt, konnten sie bisher nicht einwandfrei hergestellt werden. Die folgenden Messungen wurden an dem noch am besten gelungenen Stück hergestellt; sie sind in der Tab. III verzeichnet, sowie in der Fig. 6 veranschaulicht.

Wie man sieht, geben die Werte ein der Fig. 3 ganz analoges Bild. Doch ist im Gegensatz dazu folgendes zu bemerken. Einmal ist hier das Verhältnis von Dunkel- und Lichtstrom viel ungünstiger als dort. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind gewonnen als Mittel der beim An- und Absteigen der angelegten Spannungen gemessenen Einzelwerte. Während diese aber bei guten anderen Präparaten bei den eingehaltenen Pausen von 4 bis 5 Minuten nur um einige

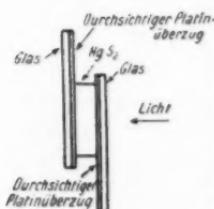


Fig. 5.

Tabelle III.

Strom in Richtung der Lichtstrahlen,  
Anode belichtet.

Spannung in Volt	Dunkel- strom	Reiner Lichtstrom
80	4	11,75
150	8,5	17
230	16	21,5
320	25	25
440	38	26,5
520	46,5	28,5
780	93	30

Prozente differieren, sind sie hier ca. 10 mal größer. Beim Auseinanderreißen der Platten zeigte das  $HgJ_2$  die schon erwähnte schmutzige Farbe.

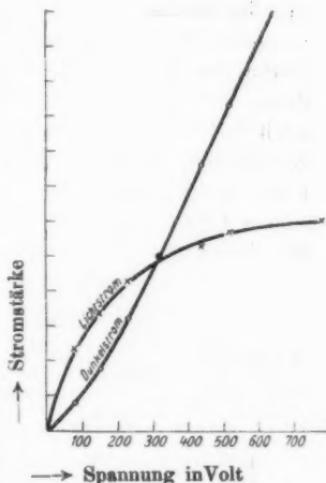


Fig. 6. Strom in Richtung der Lichtstrahlen.

## Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stärke des auffallenden Lichtes.

Für die Lichtempfindlichkeit von Selen- und Antimon-sulfidzellen sind von den verschiedenen Forschern verschiedene Beziehungen aufgestellt worden. Dies ist bei der wesentlich verschiedenen Form der Zellen, selbst wenn man den allereinfachsten Zusammenhang zwischen Stärke des Lichtes und der erzeugten Leitfähigkeit annimmt, nicht zu verwundern. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß das Licht eine seiner Stärke proportionale Zahl von Teilchen in Ionen zer- spaltet, ferner, daß die durchstrahlte Schicht so dünn ist, daß das erregende Licht überall merklich die gleiche Intensität besitzt und die Träger der Leitfähigkeit im Dunklen und im Licht von der gleichen Art sind, so ist die einfache Beziehung zu erwarten, daß das Quadrat der Leitfähigkeit linear von der Lichtstärke abhängt.<sup>1)</sup> Dies ist aber nur der Fall, wenn an

1) Denn es ist

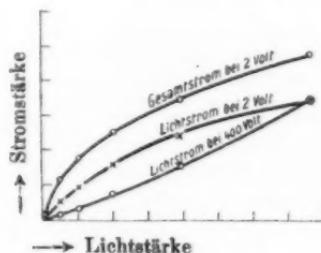
$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

und die Leitfähigkeit proportional  $n/2$  (da nur die negativen Träger beweglich sind), also:

den Elektroden keine Verarmungsgebiete vorhanden sind. Ich erwartete daher bei geringen Potentialdifferenzen ein solches Verhalten zu finden im Gegensatz zu hohen Spannungen, bei denen man ja sicher an der Kathode solche Verarmungsgebiete nach unseren vorhergehenden Messungen voraussetzen muß. Nimmt man keinerlei Reaktion zwischen Dunkel- und Lichtionen an, so müßte die vorher erwähnte Beziehung für den reinen Lichtstrom gelten. Tab. IV und Kurven Fig. 7 geben die Resultate.

Tabelle IV.

Lichtstärke	2 Volt		400 Volt	
	Lichtstrom	Gesamtstrom	Lichtstrom	Gesamtstrom
1	23	84	102	195
2,03	31	42	146	231
4	40	50	228	310
7,91	49	59	325	420
15,3	59	69	491	572

Fig. 7<sup>1)</sup>.

Die in den Kurven veranschaulichten Werte der Tabelle für die Spannung von zwei Volt, für die obige Betrachtungen gelten, weichen, wie besonders die Krümmung bei kleinen

$$x = \frac{C n}{2} = \frac{C}{2} \sqrt{\frac{q}{a}}, \quad x^2 = \frac{C' q}{a}$$

und da  $q$  proportional  $L$  (der Lichtstärke) nach Voraussetzung sein soll, so ist  $x^2 = C'' L$ .

1) Die Kurven der Fig. 7 sind so gewonnen, daß die Stromwerte für den Lichtstrom quadriert wurden und die Werte bei 400 Volt dann in dem Verhältnis verkleinert wurden, daß bei 15,3 Volt sich für 2 und 400 Volt die gleiche Zahl ergab.

Lichtstärken zeigt, ganz beträchtlich von den zu erwartenden Beziehungen ab. Will man also die bis jetzt überall bestätigte Annahme, daß der primäre Vorgang, hier die Spaltung der Atome bzw. die Abspaltung der Elektronen aus den Atomen, proportional der Lichtintensität ist, nicht aufgeben, so bleibt als wahrscheinlichste Hypothese die, daß auch bei ganz geringen Potentialdifferenzen, also auch dementsprechend kleinen Strömen besondere Übergangswiderstände an den Elektroden bestehen, welche mit abnehmender Leitfähigkeit (d. h. abnehmender Lichtstärke) stark anwachsen. Im theoretischen Teil wird nachgewiesen werden, daß diese Hypothese eine notwendige Folge der Diffusion ist. Die Diskussion der der bei 400 Volt erhaltenen Kurve soll in dieser Arbeit unterbleiben, es ist beabsichtigt, die Grenzbedingungen Metall-schlechter Leiter im Zusammenhang zu behandeln und hierzu erst umfangreicheres Beobachtungsmaterial zu sammeln.

**Messungen an Präparaten mit Sonden.**

Um die bisherigen Messungen zu erklären, waren wir zu dem Schluß gekommen, daß die an den Elektroden angrenzenden Teile des belichteten  $HgJ_2$  eine andere Leitfähigkeit haben müßten als die mittleren Teile der Schichten. Ferner, daß bei hohen elektrischen Feldstärken Kathode und Anode sich wahrscheinlich verschieden verhalten, mit anderen Worten, daß man in der Schicht einen nicht linearen Potentialverlauf annehmen muß. Ich versuchte daher, denselben mit Hilfe von Sonden der Messung zugänglich zu machen. Sondenmessungen sind beim Stromdurchgang durch Gase vielfach benutzt worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß sie zuverlässige Angaben nur dann zu liefern imstande sind, wenn sie sich im linearen Teile des Potentialgefälles befinden, ferner wenn Ionen beiderlei Vorzeichens vorhanden sind. Ist letzteres nicht der Fall, so können sie nur Elektrizität von dem Vorzeichen der vorhandenen Ionenart aufnehmen, also nur in diesem Sinne im Potential wachsen. Man muß daher dafür Sorge tragen, daß sie nicht von vornherein einen Überschuß der betreffenden Elektrizität besitzen. Was diesen zweiten Fall betrifft, so ist zwar ohne weiteres zu erwarten, daß in der  $HgJ_2$ -Masse beide Elektrizitäten vorhanden sind, doch

habe ich mich auch experimentell davon überzeugt, daß man immer zu den gleichen Potentialangaben gelangt, gleichgültig von welchem Sondenpotential man ausgeht.

Zum ersten Fall ist folgendes zu sagen: Die Sonden werden, ebenso wie die aus dem gleichen Material bestehenden Elektroden, vermöge der Kontaktpotentialdifferenz das gleiche, von der Schicht verschiedene Potential annehmen. Dies ist ja der Grund für die Unmöglichkeit, Kontaktpotentialdifferenzen experimentell festzustellen. Diese Kontaktpotentialdifferenz ist nach der Elektronentheorie von der chemischen Natur und von der verschiedenen Elektronendichte in den sich berührenden Materialien abhängig. Soweit es sich hierbei um gute Leiter handelt, wird eine elektrische Ladung keine merkliche Änderung der Elektronendichte und damit auch keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz hervorrufen. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn es sich um so schlechte Leiter handelt, daß bei ihnen durch Ladungen die Elektronendichten geändert werden, denn dann wird auch die Kontaktpotentialdifferenz geändert. Man kann deshalb zusammenfassend über die Sondenangaben sagen: Die Sonden messen nicht das wahre Potential an der betreffenden Stelle der Schicht, sondern das um die Kontaktpotentialdifferenz vermehrte oder vermindernde Potential. Da diese, sofern an der betreffenden Stelle keine von der Eigenwirkung der Sonden und Elektroden unabhängige Ladung ist (also im linearen Teil des Feldes), immer die gleiche ist, so gibt die Angabe der Sonde die durch die äußere Potentialdifferenz hervorgerufene Potentialänderung richtig wieder im linearen Teil des Feldes, sonst ist sie modifiziert durch die von der Ladung bedingte Änderung der Kontaktkraft.

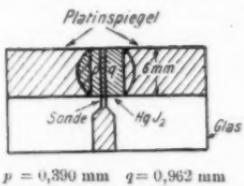


Fig. 8.

Das für die Messung benutzte Präparat besaß eine nicht in der Mitte liegende Sonde, die so hergestellt war, daß beim Wegschaben der Platinschicht das Platin an der betreffenden Stelle stehen gelassen wurde. Die Gestalt und die Dimensionen sind aus der

Fig. 8 zu ersehen. Die Dicke der Schicht betrug 0,045 mm, die Gesamtbreite 1,47 mm.

Die Potentialmessung der Sonde geschah mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer, die verschiedenen nötigen Meßbereiche wurden teils durch Variieren der Entfernung der Seitenelektroden, teils durch Änderung der an diese angelegten Spannung in bekannter Weise hergestellt. Für jeden Meßbereich wurde dann eine Eichkurve aufgenommen und aus dieser die Potentiale abgelesen. Das Einfadenelektrometer besitzt für derartige Sondenmessungen außer seiner im Verhältnis zum Quadrantelektrometer sehr kleinen Kapazität den Vorteil der momentanen Einstellung. Diese erlaubte gewisse Vorgänge bei höheren Potentialdifferenzen wahrzunehmen, welche beim Messen mit dem Quadrantelektrometer nicht bemerkbar waren. Auf diese Erscheinungen wird noch hingewiesen werden. Da das Präparat zwecks Strommessung mit dem Jodcadmiumwiderstand hintereinander geschaltet war, so lag nicht die gesamte an dem Voltmeter abgelesene Spannung an dem Präparat, sondern es wurde ein Teil, dessen Größe sich aus dem Ausschlag des Quadrantelektrometers ergab, in diesem Widerstand vernichtet. Dieser Betrag war insbesondere bei der Messung im Licht nicht zu vernachlässigen. Er wurde deshalb entweder rechnerisch ermittelt und an der betreffenden Stelle abgezogen, oder es wurden mit dem Wulfschen Elektrometer die Potentiale der Sonden und die Potentiale der Elektroden einzelnen gemessen. Aus diesem Grunde sind Dunkel und Lichtströme zum Teil bei verschiedenen Spannungen beobachtet und deshalb in getrennten Tabellen wiedergegeben. Der Lichtstrom betrug für das vorliegende Präparat bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt etwa das 110fache des Dunkelstromes, bei 300 Volt noch über das 30fache. Da die Stromempfindlichkeit des Elektrometers immer so eingestellt war, daß die Strommessung gut für den Lichtstrom abzulesen war, war die Messung des Dunkelstromes wenig genau, sie ist deshalb in der Tabelle nicht mitverzeichnet. Diese im Verhältnis zur Lichtleitfähigkeit sehr geringe Dunkelleitfähigkeit bewirkt auch, daß eine geringe durch die vorhergehende Belichtung zurückgebliebene Leitfähigkeit sich in Unregelmäßigkeiten der Potentialverteilung im Dunklen ausdrückt. Um hiervon unabhängig zu sein, wurde zunächst die Potentialverteilung in Abhängigkeit von Spannung und Stromrichtung

habe ich mich auch experimentell davon überzeugt, daß man immer zu den gleichen Potentialangaben gelangt, gleichgültig von welchem Sondenpotential man ausgeht.

Zum ersten Fall ist folgendes zu sagen: Die Sonden werden, ebenso wie die aus dem gleichen Material bestehenden Elektroden, vermöge der Kontaktpotentialdifferenz das gleiche, von der Schicht verschiedene Potential annehmen. Dies ist ja der Grund für die Unmöglichkeit, Kontaktpotentialdifferenzen experimentell festzustellen. Diese Kontaktpotentialdifferenz ist nach der Elektronentheorie von der chemischen Natur und von der verschiedenen Elektronendichte in den sich berührenden Materialien abhängig. Soweit es sich hierbei um gute Leiter handelt, wird eine elektrische Ladung keine merkliche Änderung der Elektronendichte und damit auch keine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz hervorrufen. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn es sich um so schlechte Leiter handelt, daß bei ihnen durch Ladungen die Elektronendichten geändert werden, denn dann wird auch die Kontaktpotentialdifferenz geändert. Man kann deshalb zusammenfassend über die Sondenangaben sagen: Die Sonden messen nicht das wahre Potential an der betreffenden Stelle der Schicht, sondern das um die Kontaktpotentialdifferenz vermehrte oder verminderde Potential. Da diese, sofern an der betreffenden Stelle keine von der Eigenwirkung der Sonden und Elektroden unabhängige Ladung ist (also im linearen Teil des Feldes), immer die gleiche ist, so gibt die Angabe der Sonde die durch die äußere Potentialdifferenz hervorgerufene Potentialänderung richtig wieder im linearen Teil des Feldes, sonst ist sie modifiziert durch die von der Ladung bedingte Änderung der Kontaktkraft.

Das für die Messung benutzte Präparat besaß eine nicht in der Mitte liegende Sonde, die so hergestellt war, daß beim Wegschaben der Platinschicht das Platin an der betreffenden Stelle stehen gelassen wurde. Die Gestalt und die Dimensionen sind aus der

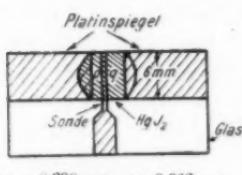


Fig. 8.

Fig. 8 zu ersehen. Die Dicke der Schicht betrug 0,045 mm, die Gesamtbreite 1,47 mm.

Die Potentialmessung der Sonde geschah mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer, die verschiedenen nötigen Meßbereiche wurden teils durch Variieren der Entfernung der Seitenelektroden, teils durch Änderung der an diese angelegten Spannung in bekannter Weise hergestellt. Für jeden Meßbereich wurde dann eine Eichkurve aufgenommen und aus dieser die Potentiale abgelesen. Das Einfadenelektrometer besitzt für derartige Sondenmessungen außer seiner im Verhältnis zum Quadrantelektrometer sehr kleinen Kapazität den Vorteil der momentanen Einstellung. Diese erlaubte gewisse Vorgänge bei höheren Potentialdifferenzen wahrzunehmen, welche beim Messen mit dem Quadrantelektrometer nicht bemerkbar waren. Auf diese Erscheinungen wird noch hingewiesen werden. Da das Präparat zwecks Strommessung mit dem Jodcadmiumwiderstand hintereinander geschaltet war, so lag nicht die gesamte an dem Voltmeter abgelesene Spannung an dem Präparat, sondern es wurde ein Teil, dessen Größe sich aus dem Ausschlag des Quadrantelektrometers ergab, in diesem Widerstand vernichtet. Dieser Betrag war insbesondere bei der Messung im Licht nicht zu vernachlässigen. Er wurde deshalb entweder rechnerisch ermittelt und an der betreffenden Stelle abgezogen, oder es wurden mit dem Wulfschen Elektrometer die Potentiale der Sonden und die Potentiale der Elektroden einzelnen gemessen. Aus diesem Grunde sind Dunkel und Lichtströme zum Teil bei verschiedenen Spannungen beobachtet und deshalb in getrennten Tabellen wiedergegeben. Der Lichtstrom betrug für das vorliegende Präparat bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt etwa das 110fache des Dunkelstromes, bei 300 Volt noch über das 30fache. Da die Stromempfindlichkeit des Elektrometers immer so eingestellt war, daß die Strommessung gut für den Lichtstrom abzulesen war, war die Messung des Dunkelstromes wenig genau, sie ist deshalb in der Tabelle nicht mitverzeichnet. Diese im Verhältnis zur Lichtleitfähigkeit sehr geringe Dunkelleitfähigkeit bewirkt auch, daß eine geringe durch die vorhergehende Beleuchtung zurückgebliebene Leitfähigkeit sich in Unregelmäßigkeiten der Potentialverteilung im Dunklen ausdrückt. Um hiervon unabhängig zu sein, wurde zunächst die Potentialverteilung in Abhängigkeit von Spannung und Stromrichtung

festgestellt, ohne daß zwischendurch belichtet wurde. Tab. V gibt die Werte.

Tabelle V.

Angelegte Spannung	Stromeintritt bei $p$			Stromeintritt bei $q$			Stromstärke $J$	
	Potentialdifferenz v.		Verhältnis $q/p$	Potentialdifferenz v.		Verhältnis $q/p$		
	$p$	$q$		$p$	$q$			
22	7	15	2,15	5,5	16,5	3,00	15 ( $Jp = Jq$ )	
46	17	29	1,70	13	23	1,77	26,5 ( $Jp < Jq$ )	
72	22	50	2,27	22	50	2,27	45,5 ( $Jp > Jq$ )	
106	38	68	1,80	35	71	2,02	63,5 ( $Jp < Jq$ )	
204	53	151	3,02	61	143	2,34	120 ( $Jp > Jq$ )	
380	128	252	2,13	127	253	2,0	216 ( $Jp < Jq$ )	
520	179	341	1,90	173	347	2,0	282 ( $Jp > Jq$ )	
	Mittel 2,14			Mittel 2,20				

Die Beobachtung wurde so ausgeführt, daß der positiv Strom einmal bei  $p$  (die Bedeutung von  $p$  und  $q$  ist ersichtlich aus Fig. 8) eintrat, dann bei  $q$ , alsdann wurde die Spannung

erhöht, der Stromeintritt fand wieder bei  $q$  statt und wurde hierauf kommutiert usw. Die verzeichneten Stromstärken sind die Mittel der in beiden Richtungen durchgehenden Ströme, sie weichen 8 bis 10 Proz. voneinander ab und zwar ganz gleichmäßig in der Art, daß derjenige Strom den höheren Wert besaß, der bei einer bestimmten Spannung als zweiter, dem ersten entgegengesetzt fließender gemessen wurde (in der Tabelle angedeutet durch  $Jp \geq Jq$ ). Das Ver-

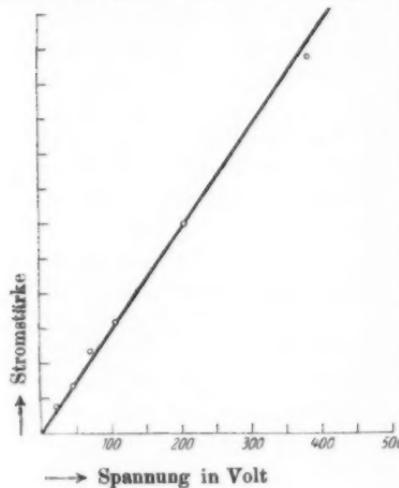


Fig. 9.

halten gleicht also dem einer elektrolytischen Zelle mit Polarisierung. Die graphische Darstellung (Fig. 9) zeigt, daß das Ohmsche Gesetz für die Dunkelleitfähigkeit gilt.

Die Mittelwerte der Verhältnisse der Potentialdifferenzen von  $q$  und  $p$  sind identisch, die Abweichungen der Einzelwerte hängen augenscheinlich so mit den Stromwerten zusammen, daß eine anodische Polarisation (Ausscheidung von Jod?) einen etwas höheren Widerstand auf dieser Seite hervorruft. Das Längenverhältnis  $q/p$  ist 2,25, wenn man jeweils bis zur Mitte der Sonde rechnet.

Aus der Übereinstimmung des Längenverhältnisses von  $q:p$  mit dem Verhältnis der Potentialdifferenzen ziehe ich den Schluß, daß die geringe Dunkelleitfähigkeit durch langsame Träger — Ionen — verursacht wird, deren Wanderungsgeschwindigkeit entweder nicht allzuviel voneinander verschieden ist, oder deren Zahl relativ groß sein muß (keine durch den Strom hervorgerufene Verarmungsgebiete).

Tab. 6 gibt die Meßergebnisse im Dunklen und bei Beleuchtung.

Tabelle VI.

Spannung	Stromeintritt bei $p$				Stromeintritt bei $q$			
	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke	Potentialdifferenz v.		Verhältnis	Stromstärke
	$p$	$q$			$p$	$q$		
2,1	0,60	1,5	2,5	—	0,48	1,62	3,86	—
6,3	1,75	4,55	2,6	—	1,64	4,66	3,03	—
12,6	3,4	9,2	2,8	—	3,39	9,21	2,72	—
25	7,2	17,7	2,45	—	6,9	18,1	2,62	—
50	15,2	34,8	2,29	—	13,7	36,8	2,65	unbeleuchtet
101,5	26,5	75,5	2,85	—	28,3	73,3	2,60	—
206	46	160	3,48	—	28	178	6,35	—
308	66	242	3,66	—	32	276	8,55	—
1,47	0,65	0,82	1,26	2,8	0,85	0,63	0,724	2,8
4,44	2,0	2,44	1,22	8,3	2,64	1,93	0,760	7,7
9	3,94	5,06	1,46	15,8	5,40	3,85	0,712	15,0
25	10,1	14,9	1,49	37,5	13,45	11,55	0,851	29
50	16,6	32,4	1,95	68	34,3	15,7	0,457	48
101,5	33	69	2,10	91	75,3	26,3	0,348	67
206	53	153	2,96	141	162	44	0,272	95,5
308	68	230	2,95	149	246	62	0,252	103

Aus den ziemlich unregelmäßig liegenden Werten, die im Dunklen beobachtet wurden, ist nur zu ersehen, daß die Potentialdifferenzen von  $q$  im Durchschnitt etwas größer sind, wenn  $q$  anodisch liegt, so daß höchstens auf eine anodische

Polarisation zu schließen ist. Die im Licht erhaltenen Resultate zeigen ein gänzlich anderes Verhalten, die Längenunterschiede von  $p$  und  $q$  sind für die Widerstände, die ja den Potentialdifferenzen proportional sind, nicht mehr maßgebend. Man kann die Messungsergebnisse qualitativ so deuten, daß an beiden Elektroden Übergangswiderstände auftreten, die abhängig sind von der Stromrichtung und Stromstärke. Der auf der Kathodenseite liegende Widerstand ist größer als der auf der Anodenseite liegende, und das Widerstandsverhältnis vergrößert sich immer mehr mit steigender Stromstärke. Quantitative Schlüsse lassen sich deshalb nicht ziehen, weil die Übergangswiderstände auf beiden Seiten der Schicht an sich verschiedene Werte haben, die wohl von einer Ungleichmäßigkeit der Schicht herröhren. Man sieht dies aus der bei gleicher Spannung verschiedenen Stromstärke bei verschiedener Richtung des Stromes. Auch diese Verschiedenheit nimmt mit wachsender Spannung zu.

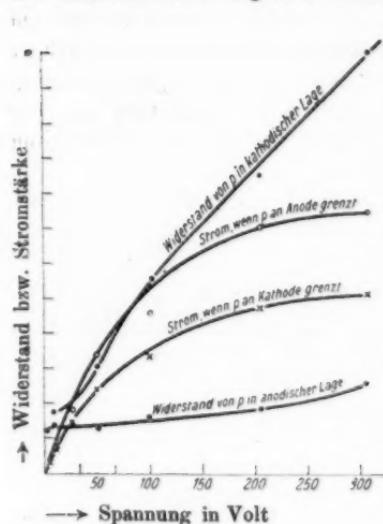


Fig. 10.

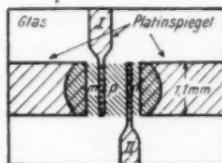
In der Fig. 10 sind die Stromstärken und die Widerstände von  $p$  bei anodischer und kathodischer Lage von  $p$  in ihrer Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. Insbesondere kommt der sehr viel stärkere Anstieg des Widerandes zum Ausdruck, wenn  $p$  auf der Kathodenseite liegt.

Die in der Tab. VI angegebenen Werte sind die Endstellungen des Quadrantenelektrometers, die nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Minute erreicht waren, genau wie bei früheren Tabellen. Nach dieser Zeit war das Elektrometer zur Ruhe gekommen. Die außerordentlich schnelle Einstellung des Wulfelektrometers ließ während dieser Zeit bei hohen Spannungen Änderungen erkennen, die in den ersten Sekunden eine starke, dann all-

mäßig abklingende Verschiebung des Potentials der Sonde erkennen ließen. Die Richtung war so, daß die Potentialdifferenz auf der Kathodenseite von kleineren zu größeren Beträgen anstieg, d. h. die Ausbildung des höheren Widerstandes an der Kathode bei Belichtung ist ein zeitlicher Vorgang.

Ganz analoge Messungen wurden auch mit variabler Lichtstärke ausgeführt, und die Abhängigkeit von der Lichtstärke zusammen zu untersuchen. Da hierbei einfarbiges Licht verwendet worden war, war die Leitfähigkeitserhöhung wegen der geringen Lichtstärke nicht sehr groß, so daß die Dunkelleitfähigkeit einen beträchtlichen Teil der Gesamtleitfähigkeit ausmachte. Durch Übereinanderlagerung der zwei Wirkungen trat eine klare Gesetzmäßigkeit nicht hervor, weshalb auf eine Wiedergabe der Messungen verzichtet werden soll.

Die Sondenmessung hatte also das Bestehen eines Übergangswiderstandes an den Elektroden festgestellt, die Größe desselben ließ sich jedoch nicht angeben, vor allem ließ sich über die Schichtdicke, welche der Sitz des erhöhten Widerstandes war, nichts aussagen. Um diesen Zusatzwiderstand zu bestimmen um wenigstens eine Schichtdicke, innerhalb deren sich der Zusatzwiderstand befinden muß, festzustellen, wurden Präparate mit zwei Sonden hergestellt. An dem am besten



Sondenbreite I = 0,063 mm  
 II = 0,055 „  
 m = 0,202 „  
 p = 0,446 „  
 n = 0,127 „

Fig. 11.

gelungenen Präparat (in dem Sinn gemeint, daß das Verhältnis von Licht- und Dunkelstrom bei gleichen Verhältnissen ein Maximum ist) wurden dann die folgenden, in Tab. VII wiedergegebenen Beobachtungen ausgeführt. Die Form und die Dimensionen dieses Präparates sind wieder aus der beistehenden Fig. 11 zu ersehen.

Tabelle VII.

Gesamtspannung	Potentialdifferenz von			Stromstärke
	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	
Stromeintritt bei <i>m</i>				
0,974	0,444	0,346	0,184	1,3
2,97	1,26	1,067	0,640	4
5,95	2,30	2,22	1,42	6
12,0	4,6	3,5	3,9	?
24,0	9	8,8	6,2	?
35,0	11	13	11	?
				unbelichtet
0,372	0,085	0,145	0,142	85
1,26	0,26	0,46	0,54	243
2,90	0,60	0,75	1,55	436
11,75	2,0	2,3	7,55	1310
23,5	4,0	3,8	15,8	2040
34,5	5,7	5,2	23,6	2580
				belichtet
Stromeintritt bei <i>n</i>				
0,974	0,333	0,331	0,310	1,3
2,97	1,08	1,10	0,84	4
5,95	1,66	2,28	1,80	6
12,0	4,6	3,5	3,9	?
23,3	11,7	3,5	8,1	?
				unbelichtet
0,384	0,164	0,120	0,10	85
1,32	0,56	0,48	0,28	235
2,98	1,33	1,08	0,52	430
11,75	6,85	2,9	2,0	1310
22,9	18,5	5,4	4,0	2060
33,5	20,9	6,8	5,8	2600
				belichtet

Um den Potentialverlauf im Präparat übersehen und graphisch darstellen zu können, habe ich die Resultate so umgerechnet, daß jede der angelegten Potentialdifferenzen den Wert 6 (Volt) erhielt, und die Teilspannungen von *m*, *p*, *n* in gleichem Verhältnis vergrößert bzw. verkleinert wurden. Diese Werte sind dann in der Fig. 12 aufgetragen und zwar für den Lichtstrom in größerer Anzahl, wenn der positive Strom bei *m* eintritt; für die entgegengesetzte Stromrichtung sind, um die Figur nicht allzusehr zu belasten, nur die Werte für die kleinste und größte Spannung eingezeichnet, ebenso sind für den Dunkelstrom für beide Stromrichtungen nur je ein Wert genommen.

Man sieht an den Kurven zunächst, daß beim Lichtstrom der Hauptpotentialabfall an der Kathode stattfindet, und daß

dieser Potentialabfall mit steigender Spannung immer mehr zunimmt, ein Resultat, das vollständig mit den vorhergehenden Ergebnissen übereinstimmt. Der relative Potentialfall an der

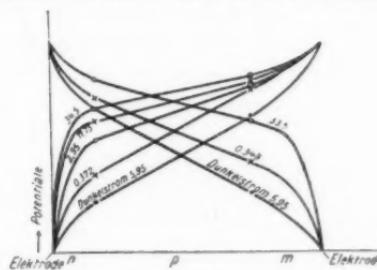


Fig. 12.

Anode nimmt dagegen mit steigender Belastung ab, indes sind die Änderungen sehr viel kleiner als auf der Kathodenseite. Die beiden Seiten des Präparates weisen ebenso wie bei dem vorhergehenden Präparat etwas verschiedene Werte des Widerstandes auf, die Potentiallinien verlaufen deshalb für die gleichen Spannungen nicht vollständig symmetrisch. Die mit eingezeichneten Potentiallinien für den Dunkelstrom haben in bezug auf Kathoden- und Anodenseite das entgegengesetzte Verhalten, doch ist die Erscheinung hier sehr wenig ausgeprägt, man ersieht nur, daß auch hier an der Grenzschicht ein gewisser Übergangswiderstand vorhanden sein muß. Zur Charakterisierung der Mittelschicht, sowie der Widerstandsverhältnisse auf Anoden- und Kathodenseite, seien die aus  $e/i$  berechneten Widerstände für den Fall angegeben, daß der Strom bei  $m$  eintritt.

Tabelle VIII.

Spannung	Widerstand von		
	$m$	$p$	$n$
0,872	1,00	1,70	1,67
1,26	1,05	1,89	2,22
2,90	1,29	1,72	3,56
11,75	1,52	1,76	5,75
23,6	1,96	1,87	9,10

belichtet,  
Stromeintritt  
bei  $m$

Für die Mittelschicht  $p$  bleibt der Widerstand, soweit es die Konstanz der lichtempfindlichen Schicht zuläßt, bei variabler

Spannung konstant, wir können daher schließen, daß wir uns hier im Bereich des linearen Potentialfalles befinden. Dieses Resultat werden wir später zur Bestimmung einer Grenze für die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen verwenden. Der Widerstand dieser Mittelschicht stellt demnach den wahren Widerstand der Substanz dar; aus den Dimensionen (Dicke 0,0105, Länge 0,0202, Breite 1,1 cm) der Empfindlichkeit des Elektrometers sowie der Größe des diesem parallel geschalteten Widerstandes berechnet sich die Leitfähigkeit, auf den Zentimeter-Würfel bezogen, zu ca.  $2 \cdot 10^{-8}$ . An der Kathode finden wir die schon aus dem Potentialverlauf ersichtliche beträchtliche Widerstandserhöhung mit steigender Spannung bzw. Stromstärke, an der Anodenseite (*m*) bekommen wir ebenfalls eine, wenn auch kleinere Widerstandserhöhung mit dem Anwachsen des Stromes. Dies war aus der Potentialverteilung nicht zu ersehen, da relativ zum Kathodenfall sich der Anodenfall vermindert.

Zum Schluß soll noch eine Tab. IX gegeben werden von Messungen, bei denen vorwiegend eine Elektrode belichtet war. Der für den Strom und den Potentialverlauf maßgebende Widerstand liegt natürlich in der nur schwach beleuchteten Schicht, auch hier zeigt diese bei kathodischer Lage einen wesentlich

Tabelle IX.  
*m* belichtet.

Spannung	Stromstärke	Widerstand von			
		<i>m</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	
5	11	31	95	301	der positive Strom tritt bei <i>n</i> ein
10,1	20	38,5	106	360	
20	40	42	102	356	
30	49	49	113	448	
5	5,5	32,5	134	705	der positive Strom tritt bei <i>m</i> ein
10,1	10	35	135	840	
20	11,5	35	137	980	
30	23	53	142	1100	

höheren Widerstand als bei anodischer. Hierdurch wird abermals bewiesen, daß das Verarmungsgebiet an der Kathode beträchtlicher ist als an der Anode. Die schon gegebene Erklärung liegt darin, daß der Strom hauptsächlich von nega-

tiven Elektrizitätsträgern besorgt wird. Da gegenteilige Beobachtungen, die auch auf einen Transport durch positive Träger schließen ließen, nicht vorliegen, nehme ich für  $HgJ_3$ , ebenso wie dies für Selen wohl als sicher gilt, an, daß die durch das Licht erzeugte Elektrizitätsleitung eine elektronische ist. Diese Voraussetzung liegt also der folgenden theoretischen Betrachtung zugrunde.

#### Theoretischer Teil.

Der Grundgedanke der Elektronentheorie in Metallen besteht in der Annahme, daß die Elektrizitätsleitung nur durch die negativen Elektronen besorgt wird, während die positive Elektrizität an die Metallatome gebunden ist und daher keine fortschreitende Bewegung ausführen kann. Die Elektronen sollen in ihrer unregelmäßigen Wärmebewegung denselben Gesetzen unterworfen sein wie die Gasmoleküle, d. h. die gleiche mit der Temperatur in derselben Weise veränderliche kinetische Energie besitzen wie jene. Da sich unsere Betrachtungen zunächst nur auf Zimmertemperatur beziehen, kann die Frage von einer etwaigen Abweichung der Energie nach irgendwelchen Regeln der Quantentheorie unberücksichtigt bleiben. Ich will auch von den durch das Licht ausgelösten Elektronen annehmen, daß sie sich in Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befinden, bzw. daß ihre Lebensdauer lang genug ist, um durch Zusammenstöße mit den Atomen die gaskinetische Geschwindigkeit zu erlangen und diese während des größten Teiles ihres Bestehens beizubehalten. Diese Voraussetzung ist natürlich von Willkür nicht frei, es ist aber zu hoffen, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen durch lichtelektrische Messungen eine Entscheidung darüber wird gewinnen lassen. Für den Zerfall der Atome in positive Atomionen und Elektronen, sowie für die Wiedervereinigung derselben, sollen dieselben Gesetze als gültig vorausgesetzt werden, wie sie bei dichten Gasen gelten, mit der Einschränkung, daß eine Vereinigung von Elektronen mit neutralen Atomen nicht stattfindet, d. h. also, daß unbewegliche negative Ladungen nicht vorhanden sein sollen. Über die Berechtigung dieser Annahme können allerdings Zweifel bestehen, denn für Gase ist sicher eine derartige Vereinigung von Elektronen und Ionen mit mehr

oder weniger Gasmolekülen nachgewiesen, und auch für die Ionen in wässrigeren Lösungen ist eine solche Beladung mit neutralen Molekülen (z. B. beim Cadmiumjodid) festgestellt worden. Die Überlegungen von Mie<sup>1)</sup> führen sogar zu dem Schluß, daß eine Wasserbeladung die Regel ist und diese sich mit der Lebensdauer des Ions ändert. Für Metalle würde eine derartige Verbindung der Elektronen mit den Metallatomen aus den Betrachtungen von Jaffé<sup>2)</sup> folgen, doch ist sie hier noch keineswegs sichergestellt. Alle Annahmen, die der Rechnung zugrunde gelegt werden, seien hier nochmals zusammengestellt.

I. Die positiven Teilchen haben alle die Beweglichkeit Null.

II. Die negativen Teilchen sind Elektronen und haben alle die gleiche, der Temperatur entsprechende, ungeordnete, mittlere Geschwindigkeit und folglich auch dieselbe Beweglichkeit.

III. Die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit zerfallenden Atome, also der gebildeten Elektronen und positiven Atomionen, ist unabhängig von der Nähe der Metallelektroden und unabhängig von einer etwa vorhandenen positiven oder negativen Ladung des Volumens, sowie von dem Potentialgefälle.

IV. Der Wiedervereinigungskoeffizient ist konstant, d. h. unabhängig von der Nähe der Metallelektroden, von der Konzentration, dem Potentialgefälle und etwaigen Ladungen.

Betrachtet man den Fall, daß sich der zu untersuchende Körper zwischen zwei parallelen, ebenen Platten befindet, so lauten, wenn man die  $x$ -Richtung senkrecht zu diesen Platten wählt und die positive Richtung der  $X$ -Achse mit der Richtung des elektrischen Feldes  $h$  zusammenfallen läßt, für unseren Fall (positive Ladung unbeweglich) die Differentialgleichungen bei gleichmäßiger Volumdissoziation<sup>3)</sup>

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \alpha p n - q, \\ D \frac{d^2 n}{dx^2} + k \frac{d}{dx} (h n) = \alpha p n - q, \\ \frac{d h}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p - n). \end{array} \right.$$

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 33, S. 381. 1910.

2) G. Jaffé, Physik. Zeitschr. 13, S. 284. 1911.

3) Vgl. G. Jaffé, Ann. d. Phys. 43, S. 249. 1914.

Hier bedeuten  $p$  und  $n$  die Dichte der positiven bzw. negativen Volumladung,  $q$  die pro Zeit- und Volumeinheit erzeugte Elektrizitätsmenge jeden Zeichens,  $k$  und  $D$  die Beweglichkeit und den Diffusionskoeffizient,  $\alpha$  den Wiedervereinigungskoeffizient (bezogen auf Ladungsdichte) und  $K$  die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums.

Subtraktion der ersten von der zweiten Gleichung und Integration ergibt

$$(2) \quad i = D \frac{dn}{dx} + khn,$$

es bleiben bestehen

$$pn = \frac{q}{a}, \quad \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p - n).$$

Die Integrationskonstante  $i$  der ersten Gleichung stellt die Stromdichte dar.

Die Kombination dieses Gleichungstriplets liefert bei Elimination von  $x$  die Gleichung

$$(2a) \quad \frac{dn}{dh} \left( \frac{4\pi q}{K\alpha n} - \frac{4\pi}{K} n \right) + \frac{k}{D} nh = \frac{i}{D}.$$

Da sich diese Gleichung nicht allgemein integrieren läßt, so soll der Spezialfall  $i = 0$  behandelt werden.

Für diesen Fall ist, wenn eine der beiden Kontaktplatten den Nullpunkt der  $X$ -Achse bildet, die frühere Voraussetzung, daß die Richtung der  $X$ -Achse mit der Richtung des Feldes zusammenfallen soll, nicht möglich, weil an beiden Platten die elektrische Feldrichtung gegen dieselben gerichtet ist. Deshalb ist die negative Feldrichtung, die mit  $h'$  bezeichnet werde, als positive  $X$ -Achse zu wählen. Führen wir noch die Abkürzungen ein:  $\frac{k}{D} = A$ ,  $\frac{4\pi}{K} = F$ ,  $\frac{q}{a} = E$ , so gehen unsere Gleichungen (2) über in

$$(3) \quad \frac{dn}{dx} - Ah'n = 0, \quad pn = E, \quad \frac{dh'}{dx} = F(n - p).$$

Die zweite und dritte Gleichung liefert

$$n \frac{dh'}{dx} = Fn^2 - FE$$

und da

$$\frac{dh'}{dx} = \frac{dh'}{dn} \cdot \frac{dn}{dx} = \frac{dh'}{dn} Ah'n$$

ist, so wird

$$A h' dh' = F dn - FE \frac{dn}{n^2},$$

oder integriert

$$(4) \quad h'^2 = \frac{2}{A} \left( Fn + \frac{FE}{n} + C \right).$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten  $C$  ist zu bedenken, daß die Feldstärke in einem Abstand von der Kontaktplatte, in dem die Wirkung der Diffusion nicht mehr merkbar ist, gleich Null sein muß. Hier ist also die Zahl der positiven gleich der Zahl der negativen Ladung, demgemäß

$$(5) \quad n = \sqrt{\frac{q}{a}} = \sqrt{E}.$$

Gl. (5) in Gl. (4) eingesetzt liefert

$$(6) \quad F\sqrt{E} + F\sqrt{E} + C = 0 \quad \text{oder} \\ C = -2F\sqrt{E} = -\frac{8\pi}{K} \sqrt{\frac{q}{a}}$$

und Gl. (4) geht über in

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} h'^2 = \frac{2F}{A} \frac{(n - \sqrt{E})^2}{n} \\ \text{oder} \\ h' = \pm \sqrt{\frac{2F}{A} \frac{(n - \sqrt{E})^2}{n}} = \pm \sqrt{\frac{8\pi}{KA}} \frac{n - \sqrt{E}}{\sqrt{n}} \end{array} \right.$$

Da die Elektronen in der Nähe der Elektrode an diese vermöge der elektrischen Spiegelbildung gezogen und damit absorbiert werden, so muß in der Schicht  $n$  immer kleiner oder gleich  $\sqrt{E}$  sein.  $h'$  fällt aber mit der Richtung der positiven  $X$ -Achse zusammen, wenn  $n < \sqrt{E}$  ist. In diesem Fall muß der ganze Ausdruck rechts positiv sein. Da aber  $n - \sqrt{E}$  negativ ist, so gilt demnach das negative Vorzeichen oder es ist

$$(8) \quad h' = \sqrt{\frac{2F}{A}} \frac{\sqrt{E} - n}{\sqrt{n}}.$$

Führen wir Gl. (8) in (3) ein, so kommt

$$\frac{dn}{dx} = \sqrt{2AF} \sqrt{n} (\sqrt{E} - n).$$

Substitution von

$$\sqrt{n} = z, \quad \frac{dn}{\sqrt{n}} = 2 dz$$

liefert

$$(9) \quad \sqrt{2AFdx} = \frac{2dx}{\sqrt{E-z^2}}.$$

Setzen wir noch  $\sqrt{2AF} \sqrt{E} = p$  und integrieren, so ist

$$r^2 + a = \ln \frac{\sqrt{E} + \sqrt{n}}{\sqrt{E} - \sqrt{n}},$$

wo  $a$  eine Integrationskonstante ist, oder

$$(10) \quad e^{px+a} = \frac{\sqrt{E} + \sqrt{n}}{\sqrt{E} - \sqrt{n}},$$

$$(11) \quad \sqrt{n} = \sqrt{E} \frac{e^{px+a} - 1}{e^{px+a} + 1} = \sqrt{E} T g \frac{px+a}{2},$$

$$(12) \quad n = \sqrt{E} T g^2 \frac{px+a}{2}.$$

Setze ich in Gl. (12)  $x = 0$  und dividiere durch  $\sqrt{E}$ , so wird

$$(12a) \quad \frac{n}{\sqrt{E}} = T g^2 \frac{a}{2} \text{ für } x = 0.$$

$T g^2 a/2$  gibt mir also an, wie groß das Verhältnis der Konzentration der Elektronen an der Elektrode und der von der Diffusion unbeeinflußten Schicht ist.

Machen wir dagegen die bei der Ionisation in Gasen übliche Annahme, daß am Metall, also für  $x = 0$   $n = 0$  ist, so ist Gl. (12) nur erfüllt, wenn  $a = 0$  wird. Es gilt dann

$$(13a) \quad n = \sqrt{E} T g^2 \frac{px}{2} \quad \text{bzw.} \quad (13b) \quad \sqrt{n} = \sqrt{E} T g \frac{px}{2}.$$

Diese Formel können wir benutzen, um zur Schätzung einer oberen Grenze der Beweglichkeiten von unseren Elektronen zu gelangen. Wir hatten in dem letzten Präparat aus der Unabhängigkeit des Widerstandes der mittleren Schicht von der Stromstärke geschlossen, daß wir uns im linearen Teil der Strombahn befinden. Da die Entfernung der der Elektrode am nächsten stehenden Sonde daselbst 0,0127 cm

beträgt, dürfen also in dieser Entfernung keine Ladungen mehr vorhanden sein, und  $n$  muß demnach seinen maximalen Wert  $\sqrt{\frac{q}{a}} = \sqrt{E}$  erreicht haben. Zur Durchführung der Rechnung soll angenommen werden, daß für  $x = 0,0127$  dieser Wert bis auf 1 Proz. erreicht ist. Wir haben also

$$\text{für } x = 0,0127 \quad n = 0,990 \sqrt{E} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{n} = 0,995 \sqrt[4]{E}.$$

Dieser Wert in Gl. (13b) eingesetzt, liefert für

$$p = \sqrt{2AF} \sqrt[4]{E} = \frac{6}{x}.$$

Aus Annahme II folgt für  $A = \frac{k}{D}$ , wenn  $n$  als Ladungsdichte (in elektrometrischen Einheiten) genommen wird, bei Zimmertemperatur der Wert 43. In  $F = \frac{4\pi}{K}$  ist  $K = 3 \cdot 1,11 \cdot 10^{-12}$ , wenn wir als Dielektrizitätskonstante schätzungsweise 3 annehmen. (Eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante habe ich in der Literatur nicht gefunden,  $PbJ_2$  hat 2,35.)

Unter Zugrundelegung dieser Daten ergibt sich schließlich, wenn noch die Ladungsdichte auf Coulomb bezogen wird,

$$n = \sqrt{\frac{q}{a}} = 7 \cdot 10^{-9}.$$

Nach S. 482 war die Leitfähigkeit  $x = k n = 2 \cdot 10^{-8}$ . Also ist

$$k = \frac{x}{n} = 2,86 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad \text{für} \quad \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Als Vergleich zu dieser Zahl sei hinzugefügt, daß sich für die Elektronen in Silber nach der Elektronentheorie die Beweglichkeit  $k$  zu etwa 70 cm/sec berechnet, wenn man die Zahl der Elektronen mit der Atomzahl gleichsetzt.

Ob die gefundene kleinere Beweglichkeit etwa dem Umstand zuzuschreiben ist, daß ein Teil der Elektronen sich entgegen unserer Voraussetzung doch mit den Atomen verbindet und dadurch unbeweglich wird, so daß sich im Mittel eine kleinere Beweglichkeit ergeben muß, darüber kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Auf einen Fehler in unserer Bestimmung, der durch die Grenzbedingung  $n = 0$  für  $x = 0$  hereingebracht wird, komme ich noch zurück.

Man kann sich noch die Frage vorlegen, wie man eine genauere Bestimmung der Schichtdicke erzielen kann, als es hier geschehen ist. Da es schwer halten dürfte, mit den Sonden wesentlich näher an die Elektrode heranzukommen, so müßte man versuchen, die variable Grenzschicht größer zu machen, um eventuell mit den Sonden in die Schicht selbst hineinzukommen. Dies ist dadurch möglich, daß man die Leitfähigkeit der Schicht verringert. Ich habe nach der Formel (18a) für verschiedene Werte von  $\sqrt{\frac{q}{a}} = \sqrt{E}$  die Abhängigkeit von  $n$  nach  $x$  ausgerechnet, für einige derselben ist sie aus der

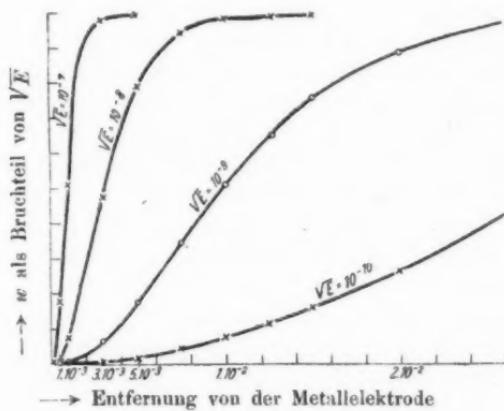


Fig. 13.

Fig. 13 zu entnehmen. Als Ordinaten sind die  $n$  in Bruchteilen von  $\sqrt{E}$  aufgetragen, als Abszissen die Entfernung von der Metallelektrode. Man sieht, daß bei einer Verringerung der Leitfähigkeit um 1 bis 2 Zehnerpotenzen die variable Schichtdicke so wesentlich zugenommen hat, daß die Möglichkeit gegeben ist, mit Hilfe von Sonden die Veränderung der Leitfähigkeit in der Schicht selbst angenähert festzustellen. Kleinere Leitfähigkeiten lassen sich durch geringere Lichtstärken zwar ohne weiteres erreichen, doch ist es für die Messung alsdann nötig, daß die Dunkelleitfähigkeit, wenigstens soweit es sich um elektrolytische handelt, um die gleiche

Größenordnung herabgedrückt wird, da sonst wegen der Über-einanderlagerung von beiden Effekten die Sondenmessung nichts mehr aussagen könnte. Es soll versucht werden, auf diesem Wege weiterzukommen.

Bei der Formel (13a) war im Anschluß an die Theorie der Elektrizitätsleitung in dichten Gasen die Voraussetzung gemacht worden, daß für  $x = 0$   $n = 0$  ist. Diese Annahme kann jedoch nicht streng erfüllt sein, denn dann müßte ja wegen der Bedingung  $pn = \frac{q}{\alpha} = \text{konst.}$   $p$  an dieser Stelle unendlich werden, was nicht möglich ist. Letzteres sieht man auch, wenn man versucht, den Widerstand des Teiles der Schicht zu berechnen, in der  $n$  und damit  $x$  bzw.  $w$  variabel ist. Dieser so berechnete Widerstand ist nur gültig für eine so kleine Stromstärke, daß der Stromdurchgang keine Änderung in der Verteilung von  $n$  hervorruft. Da wegen der großen Dichte die Reibung, welche die Elektronen bei ihrer Bewegung erfahren, so groß ist, daß nirgends Beschleunigungen auftreten können, so läßt sich für jede unendlich kleine Schicht das Ohmsche Gesetz ansetzen. Durch Summieren der hintereinander geschalteten Einzelwiderstände erhalten wir den Gesamtwiderstand.

Bezeichnen wir den spez. Widerstand im Abstande  $x$  von der Metallelektrode mit  $\sigma_x$ , die entsprechende Leitfähigkeit mit  $\kappa_x$ , so ist der Widerstand  $w_x$  einer Schicht von der Länge  $dx$  gegeben durch

$$w_x = \frac{\sigma_x dx}{q} = \frac{1}{\kappa_x} \frac{dx}{q} = \frac{1}{kq} \frac{dx}{n},$$

wo  $n_x$  die Dichte der negativen Ladung an der Stelle  $x$  ist.

Der Gesamtwiderstand  $W$  der betrachteten Schicht bei konstantem Querschnitt ist

$$(14) \quad W = \frac{1}{kq} \int_0^{x_1} \frac{dx}{n_x} = \frac{1}{k \sqrt{E} q} \int_{x=0}^{x=x_1} \frac{dx}{Tg^2 \frac{px}{2}} = \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \int_{x=0}^{x=x_1} \frac{dz}{Tg^2 z},$$

wenn  $\frac{px}{2} = z$  gesetzt ist. Die Integration liefert

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} W = \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left[ z - \frac{1}{Tg z} \right] \\ \quad \quad \quad \begin{array}{c} x=x_1 z=z_1=\frac{px_1}{2} \\ z=0 \end{array} \\ = \frac{2}{q k \sqrt{E} p} \left( \frac{px_1}{2} - \frac{2}{Tg \frac{px_1}{2}} + \frac{1}{Tg 0} \right). \end{array} \right.$$

Da  $Tg 0 = 0$ , so wird der Ausdruck rechts und damit der Widerstand  $W$  unendlich, d. h.  $n = 0$  für  $x = 0$  ist unzulässig.

Führen wir die Integrationskonstante  $a$  in der Rechnung mit und setzen

$$\frac{px + a}{2} = z, \quad dz = \frac{2 dx}{p},$$

so lautet die Integration

$$\begin{aligned} W &= \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left[ z - \frac{1}{Tg z} \right] \\ &\quad \quad \quad \begin{array}{c} x=x_1 z=z_1=\frac{px_1+q}{2} \\ z=0, z=\frac{a}{2} \end{array} \\ &= \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left( \frac{px_1+a}{2} - \frac{1}{Tg \frac{px_1+q}{2}} - \frac{a}{2} + \frac{1}{Tg \frac{a}{2}} \right), \end{aligned}$$

oder

$$(16) \quad W = \frac{2}{k \sqrt{E} q p} \left( \frac{px_1}{2} - \frac{1}{Tg \frac{px_1+q}{2}} + \frac{1}{Tg \frac{a}{2}} \right).$$

Da in dieser Gleichung sowohl  $\sqrt{E}$  als  $a$  unbekannt sind, kann sie nicht zur Ermittelung einer der beiden Unbekannten dienen. Wohl aber kann man z. B. den nach der ersten Methode gefundenen Wert von  $\sqrt{E}$  einführen und die Größe  $a$  bzw. die uns interessierende Größe  $Tg^2 a/2$  ausrechnen.

Die Ausführung der Rechnung liefert für  $Tg^2 a/2 = 0,145$ , d. h. die Konzentration der Elektronen würde an der Elektrode etwa 15 Proz. der maximalen sein.

Dieses Resultat könnte wieder umgekehrt zur Verbesserung der ersten Methode verwendet werden usw., so daß man sich dem wahren Werte von  $\sqrt{E}$  und damit der Beweglichkeit annähern könnte. Auf die Durchführung der Korrektionsrechnung soll hier verzichtet werden 1. wegen der geringen Genauigkeit

der Schichtdickenbestimmung, 2. weil der Widerstand  $W$  der Schicht nach den Voraussetzungen der Rechnung nur für unendlich schwachen Strom gilt. Daß auch der schwächste Strom meiner Messung diese Bedingung noch nicht ganz erfüllt, ersieht man daraus, daß auch für diesen der Widerstand an Anode und Kathode noch verschieden ist. Dies läßt erkennen, daß die im stromlosen Zustand bestehenden Symmetrieverhältnisse in der Verteilung von  $n$  schon gestört sein müssen. Da jedoch die Bestimmung der Grenzkonzentration für das ganze Verhalten der Substanz gegenüber dem Stromübergang von ganz erheblicher Bedeutung ist, muß bei späteren experimentellen Untersuchungen eine genauere Bestimmung angestrebt werden.

Es soll noch versucht werden, einen qualitativen Einblick über die Änderung der Verteilung der Elektronendichte, die ein äußeres Feld hervorruft, zu gewinnen. Legen wir an das Präparat eine Spannung an, so wird sie sich im ersten Moment so verteilen, daß die elektrische Feldstärke an jeder Stelle gegeben ist durch:  $h = i\sigma = \frac{i}{kn}$ , wo  $i$  die Stromdichte — positiv in Richtung  $x$  — bedeutet.  $h$  ist positiv in Richtung von  $i$ .  $n$  ist in der variablen Schicht eine Funktion von  $x$ , daher wird

$$\frac{dh}{dx} = \frac{i}{k} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{n} \right) = \frac{4\pi}{K} (p' - n'),$$

wo unter  $p'$  und  $n'$  die durch den Strom verursachte Ladung zu verstehen ist.

An Stellen, wo  $n$  mit  $x$  wächst, ist  $\frac{d}{dx} \frac{1}{n}$  negativ, demnach  $p' - n'$  negativ, d. h. wir bekommen eine negative Ladung oder eine Anhäufung von Elektronen. Dies ist der Fall an der Anodenseite. Umgekehrt liegen die Verhältnisse an der Kathodenseite; hier muß eine Anhäufung von positiver Elektrizität vorhanden sein. Wenn nun auch die Ladungen wegen der Bedingung  $pn = \frac{q}{a}$  sowie wegen der mit der Verteilungsänderung von  $n$  bedingten Änderung der Diffusion nicht voll zur Wirkung kommen können, so ist es doch unmöglich, daß jene sekundären Effekte auf das Vorzeichen der Ladungen einen Einfluß haben könnten.

Wir müssen also an der Anodenseite eine von der Stromdichte abhängige negative Ladung und damit eine Widerstandsverminderung, an der Kathodenseite eine positive Ladung und wegen der damit verbundenen Verringerung der Elektronen wegen  $pn = C$ ) eine mit der Stromdichte steigende Widerstandsvermehrung erwarten.

Wie steht es nun mit dem experimentellen Befund? An der Kathodenseite finden wir die volle Bestätigung unserer Schlüsse, nämlich ein starkes Anwachsen des Widerstandes mit der Stromdichte. Es erklärt sich auch die zunächst geringe, aber mit wachsender Spannung zunehmende unipolare Leitung an den Präparaten aus den bei der Herstellung schwer zu umgehenden verschiedenen großen Kontaktflächen an den Elektroden. Es ist dann je nach der Stromrichtung die Kathodenstromdichte und damit der spez. Widerstand verschieden. Es müssen also immer bei elektronisch schlecht-leitenden Körpern unipolare, mit der Stromstärke sich ändernde Effekte auftreten, wenn die Elektroden nicht völlig gleichwertig sind. Derartige Effekte sind schon vor langer Zeit von Braun<sup>1)</sup> am Selen entdeckt worden und heute bei den Kontakt-dedektoren allgemein benutzt.

Beim ersten Anblick der Potentialverteilungskurven der Fig. 11 sieht es auch so aus, als ob die Resultate an der Anodenseite ebenfalls eine Bestätigung der Überlegungen liefern. Aber die Tab. VIII zeigt, daß auch hier eine, wenn auch wesentlich kleinere Zunahme des Widerstandes vorhanden ist. Eine völlige Klärung dieses Befundes (ein Beobachtungsfehler ist, wie wiederholte hier nicht mitgeteilte Messungen ergaben, ausgeschlossen) ist noch nicht erfolgt. Doch kann das Folgende wahrscheinlich den Fingerzeig geben, in welcher Richtung die Erklärung zu suchen ist.

Wir haben bisher bei unseren theoretischen Ableitungen lediglich die Schicht selbst ins Auge gefaßt und willkürliche Grenzbedingungen (z. B.  $n = 0$  für  $x = 0$ ) gefordert. Betrachten wir jedoch zunächst die Metallelektrode, angrenzend z. B. an Vakuum, so ist dieser nach Debye<sup>2)</sup> eine Elektronenwolke

1) F. Braun, Pogg. Ann. 153, S. 556. 1874; Wied. Ann. 1, S. 95. 1877.  
2) P. Debye, Ann. d. Phys. 33, S. 441. 1910.

vorgelagert, deren Dichte proportional  $e^{\frac{e^2}{4z} - \frac{1}{kT}}$  (e im Exponenten bedeutet die Elektroneuladung, z den Abstand von der Metalloberfläche) ist. Im Vakuum ist für  $z = 1,4 \cdot 10^{-4}$  cm die Elektronendichte auf 1 Proz. der im Metall vorhandenen gesunken, in einem festen angrenzenden Isolator dürfte trotz der höheren Dielektrizitätskonstante, wegen der mit der hohen Dichte verbundenen Reibung, diese Elektronenwolkenschichtdicke geringer sein. Ist die angrenzende Schicht nicht ein voller Isolator, sondern ein elektrisch schlecht leitender Körper, so werden Teile der variablen Schicht und Elektronenwolke sich teilweise überdecken. Die Kurven der beistehenden Fig. 14 sollen das

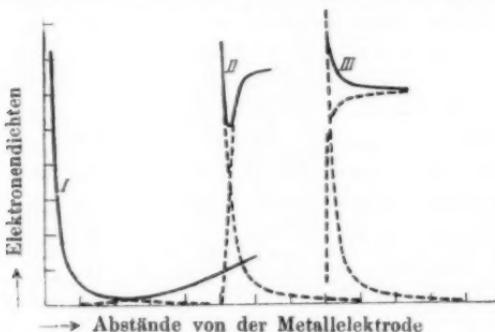


Fig. 14.

Resultat dieser Übereinanderlagerung versinnbildlichen. Und zwar betrifft I sehr schlecht leitende, II schlecht leitende, III weniger schlecht leitende Körper. Die Ordinaten, welche die Zahl der Elektronen darstellen, haben hierbei einen von I bis III steigenden Wert. Beim Stromdurchgang würden auf dem auf- und absteigenden Ast der Kurven Ladungen verschiedenen Vorzeichens auftreten, wodurch je nach der Neigung der Aste die Gesamtwirkung auf den Widerstand modifiziert werden kann. Dazu kommt, daß das Minimum der Elektronendichte etwas verschoben und in seiner absoluten Größe geändert wird. Kurve III wird bei Stromdurchgang ein ganz anderes Resultat zeitigen als unser untersuchter Fall, hier muß der Widerstand an der Kathode abnehmen, an der Anode nur ganz minimal sich ändern, d. h. bei zunehmendem Strom muß

der Gesamtwiderstand abnehmen, eine Erscheinung, die man bei Selen in normalen Schichtdicken, sowie bei vielen schlechtleitenden Substanzen wahrnimmt. Voraussetzung für die Widerstandszunahme bei Stromdurchgang ist also ein Minimum der Elektronendichte in Nähe der Elektroden.

Dieser Punkt ist auch wichtig für die Möglichkeit eines Sättigungsstromes. Wir haben ja gesehen, daß ein dauernder Stromdurchgang mit den Bedingungen  $n = 0$  für  $x = 0$  nicht verträglich ist. Die mögliche Stromstärke ist vielmehr gegeben durch die Zahl der Elektronen, welche das Elektrodenbereich verlassen können, also gewissermaßen bedingt durch eine Art Richardsoneffekt, der aber von der Zerfallsgeschwindigkeit der Atome im Bereich der Spiegelbildwirkung abhängig ist.

#### Zusammenfassung der Resultate.

Für die durch das Licht bedingte Leitfähigkeit von  $HgJ_2$  haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen:

1. Beim Stromdurchgang nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Stromstärke immer mehr ab, so daß die Stromspannungskurve dasselbe Bild bietet, wie wir es bei dichten Gasen mit der Annäherung an den Sättigungsstrom erhalten.

2. Wird die Leitfähigkeit an den beiden Elektroden durch verschiedene starke Belichtung verschieden gemacht, so erhält man starke, mit wachsender angelegter Spannung steigende unipolare Leitung.

3. Aus dem Zusammenhang der Stromstärke mit der Stromrichtung und dem Verhältnis der Leitfähigkeit an der Anode und Kathode folgt, daß der Strom im wesentlichen von negativen Teilchen (Elektronen) getragen wird.

4. Sondenmessungen erlaubten im großen den Potentialverlauf in der Schicht festzustellen. Aus diesem folgt

5. daß sowohl an der Kathode als an der Anode ein Übergangswiderstand zwischen Schicht und Elektrode besteht; der Kathodenwiderstand wächst stark, der Anodenwiderstand weniger stark mit der Stromdichte;

6. daß die geringe Dunkelleitfähigkeit hauptsächlich electrolytischer Natur (vielleicht aus Verunreinigungen) ist.

7. Theoretisch ist gezeigt, daß nach den Annahmen der Elektronentheorie bei Berücksichtigung der Diffusion an der

Grenzschicht Metall-schlechter Leiter in dem letzteren eine Zone vorhanden sein muß, die einen höheren Widerstand als die von Diffusion freie Schicht, also einen sogenannten Übergangswiderstand darbietet.

8. Aus der Dicke dieser Grenzschicht ließ sich durch Vergleich mit dem experimentellen Befund schließen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in dem  $HgJ_2$  etwa 2,9 cm/sec für Volt/cm sein muß.

9. Nach Überlegungen mehr qualitativen Charakters muß der Übergangswiderstand an der Kathode mit wachsender Stromdichte ansteigen, ein Resultat, das das Experiment bestätigt hat. Das Verhalten an der Anode bedarf noch weiterer Klärung.

10. Es ist darauf hingewiesen worden, daß wegen der Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Stromdichte bei verschiedenen großen Elektroden unipolare Effekte auftreten müssen (Kontaktdedektoren usw.).

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Dezember 1921.

*3. Übernahme von photometrischen Registrierungen  
durch das Physikalische Institut der Universität  
Hamburg.*

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Mittel zur Verfügung gestellt, um im Physikalischen Institut der Hamburgischen Universität mit registrierenden Mikrophotometern<sup>1)</sup> unentgeltlich für die deutsche Wissenschaft photographisch-photometrische Registrierungen ausführen zu können. Die Ausführung solcher Registrierungen für wissenschaftliche Zwecke ist kostenlos. Für wissenschaftliche Untersuchungen, für die Technik wird für jede angefertigte Registrierplatte ein Preis berechnet, der etwa das Dreifache des jeweiligen Preises der käuflichen Platte ist.

Für die Registrierungen stehen zwei Neukonstruktionen des obengenannten Instruments zur Verfügung und zwar:

1. ein großes Präzisions-Registrier-Mikrophotometer<sup>2)</sup> mit den Übersetzungsverhältnissen 1:7,786 und 1:46,60, welches sich besonders zur Photometrierung schmaler Objekte, z. B. Spektrallinien, Interferenzerscheinungen usw. eignet;

2. ein photometrisch-registrierender Komparator<sup>3)</sup> mit dem Übersetzungsverhältnis 1:1 für diffusere Objekte, z. B. Röntgenspektrogramme, Debye-Scherrer-Ringe, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Bei den mit dem erstgenannten Instrument erhaltenen Registrierplatten können die Längenabstände durch Division mit 7,786 bzw. 46,60 auf die Längenabstände der Objekte auf der Originalplatte umgerechnet werden, doch ist dabei zu beachten, daß die Werte 7,786 bzw. 46,60 nur Mittelwerte sind, während streng genommen, infolge der gewählten optischen An-

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, S. 705. 1912.

2) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**, S. 313. 1921.

3) F. Goos, Physik. Zeitschr. **22**, S. 648. 1921.

ordnung, die Übersetzungsverhältnisse nach dem Rande der Platte zu größer werden. Die Fehler aber, die man begeht, wenn man mit diesen Mittelwerten rechnet, betragen, auf die Originalplatte bezogen, für die 7,8 fache Übersetzung im Maximum  $2,5 \mu$ , im Durchschnitt  $1,1 \mu$ , für die 46fache Übersetzung im Maximum  $0,4 \mu$ , im Durchschnitt  $0,2 \mu$ , vorausgesetzt, daß man die äußersten Randzonen der Registrierplatte in Breite von 1 cm außer acht läßt. Sollen Längenmessungen höchster Präzision — der Apparat erlaubt solche auf  $0,1 \mu$  genau auszuführen — gemacht werden, so werden in jedem einzelnen Falle genaue Korrektionswerte für das Übersetzungsverhältnis auf Wunsch mitgeteilt.

Was die Wahl dieser beiden Übersetzungsverhältnisse anbetrifft, so ist dafür nicht nur die Art der betreffenden Objekte maßgebend, sondern aus ökonomischen Gründen auch die Länge der auszuphotometrierenden Strecken, da ja bei Benutzung der 46fachen Übersetzung nur  $2\frac{1}{2}$  mm der Originalplatte auf der 12 cm langen Registrierplatte zur Abbildung kommen, also z. B. ein Spektrum von 60 mm Länge 24 Registrierplatten erfordert, während mit der 7,8 fachen Übersetzung nur vier Platten notwendig wären.

Besonders zu betonen ist noch, daß für Registrierungen mit diesem Apparat wegen der Dimensionen des Plattentisches die Größe der einzusendenden Platten in der Registrierrichtung 12 cm nicht überschreiten darf, während in der Querrichtung der Abstand der Objekte von beiden Rändern der Platte nicht größer als 6 cm sein darf. Größere Platten müssen also von den Einsendern vorher entsprechend zerschnitten werden.

Bei dem unter 2. genannten Registrierkomparator ist das Übersetzungsverhältnis streng konstant und zwar 1:1. Auf dem Schlitten dieses Apparates können Originalplatten bis zu  $13 \times 18$  cm Größe aufgelegt werden, und eine Strecke von 18 cm Länge ohne abzusetzen auf einer Registrierplatte von ebenfalls 18 cm Länge registriert werden.

Allgemein wird gebeten, bei Einsendung von Platten folgendes zu beachten:

A. Bezeichnet man mit  $I$  die Intensität des auf die Platte einfallenden Lichtes, mit  $E$  die Intensität des durch die geschwärzte Stelle durchgegangenen Lichtes, und nennt man den

Ausdruck  $S = \log I - \log E$  die Schwärzung der betreffenden Stelle, bezeichnet man ferner mit

$S_0$  die Schleierschwärzung, mit

$S_1$  die geringste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, mit

$S_2$  die größte Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird,

so soll möglichst sein

1.  $S_2 - S_1$  nicht größer als 1,6,
2.  $S_1 - S_0$  nicht kleiner als 0,1,
3.  $S_0$  möglichst klein.

B. Auf den Platten müssen diejenigen Strecken, die aus photometriert werden sollen, genau durch Marken, etwa Pfeile oder dergleichen gekennzeichnet sein; eventuell im Objekt anzubringende Orientierungsmarken müssen ebenfalls vom Einsender angebracht sein, so daß sich die hier zu leistende Arbeit lediglich auf das Durchphotometrieren beschränkt.

C. Sollen längere auf ein und derselben Platte befindliche Spektren, die mehrere Registrierplatten erfordern, photometriert werden, so ist anzugeben, ob die einzelnen Registrierplatten streng photometrisch miteinander vergleichbar sein sollen, oder ob jede Registrierplatte für sich unabhängig benutzt werden soll.

Selbstverständlich können Objekte auf verschiedenen Originalplatten nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden. Näheres über die Arbeitsmethoden der photographischen Photometrie findet sich bei J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 19. S. 97. 1899 und bei P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 841. 1909. Sollen die auf einer Platte befindlichen Objekte aus irgendwelchen Gründen teils mit dem Komparator, teils mit dem großen Präzisionsregistrierphotometer registriert werden, so müssen entweder besondere Intensitätsmarken vorhanden sein, oder aber in den Objekten selbst bestimmte Stellen angegeben werden, die, als Intensitätsmarken dienend, sowohl beim Registrieren mit dem einen wie mit dem anderen Instrument mit registriert werden und den photometrischen Anschluß vermitteln.

D. Die Registrierplatten, welche von hier zur Ablieferung gelangen, tragen rechts am oberen Plattenrande (Schicht nach vorne) bei Photometrierung mit dem großen Präzisionsphoto-

meter die Bezeichnung *K. G.* mit angefügter Nummer, bei Photometrierung mit dem Komparator die Bezeichnung *C.* mit angefügter Nummer; außerdem noch einige Zeichen, deren Bedeutung die beigelegte Fig. 1 erläutert.

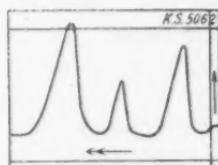


Fig. 1.

Der Pfeil  $\uparrow$  zeigt wachsende Schwärzung an, der Pfeil  $\leftarrow$  zeigt die Registrierrichtung an. Die zwei horizontalen hellen Linien oben und unten sind Nullmarken für die photometrischen Werte, die vertikale helle Linie am rechten Plattenrande ist Nullmarke für Längenmessungen.

E. Die Erledigung der Registrierarbeiten erfolgt schnellstens in Reihenfolge der Eingänge. Doch behält sich das Institut vor, bei sehr umfangreichen Einsendungen eventuell eine Zwischen- schaltung kleinerer Arbeiten eintreten zu lassen.

Berlin und Hamburg, im Dezember 1921.

Notgemeinschaft  
der Deutschen Wissenschaft.

E. V.

Physikalisches Institut  
der Universität.

(Eingegangen 10. Januar 1922.)

